



# Propriétés électriques du ZnO monocristallin

Stéphane Brochen

## ► To cite this version:

Stéphane Brochen. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI079 . tel-00872067

**HAL Id: tel-00872067**

**<https://theses.hal.science/tel-00872067>**

Submitted on 11 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Stéphane Brochen**

Thèse dirigée par **Julien Pernot** et  
codirigée par **Guy Feuillet**

préparée au sein des Laboratoires **CEA Léti & Institut Néel**  
dans le cadre de l'école doctorale : **Ingénierie - Matériaux,  
Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés,  
Production (I-MEP2)**

## « Propriétés électriques du ZnO monocristallin »

Thèse soutenue publiquement le « **13/12/2012** »,  
devant le jury composé de :

**M. Daniel Bellet**

Professeur des Universités INP à Grenoble (Membre),

**M. Georges Bremond**

Professeur des Universités INSA à Lyon (Rapporteur),

**M. Christian Brylinski**

Professeur à l'Université de Lyon (Membre),

**M. Jean Camassel**

Directeur de Recherche CNRS à Montpellier (Rapporteur),

**M. Guy Feuillet**

Directeur de Recherche au CEA-Léti à Grenoble (Membre),

**M. Christian Morhain**

Chargé de Recherche CNRS au CRHEA à Valbonne (Membre),

**M. Julien Pernot**

Enseignant chercheur UJF à l'institut Néel à Grenoble (Membre).





# Remerciements

Durant ces 3 années de thèse j'ai eu la chance de collaborer, d'échanger et de partager avec énormément de personnes qu'il me faut ici remercier pour leur soutien :

- Le CEA-Léti et l'Institut Néel pour la qualité de la formation que j'ai eu la chance de recevoir.<sup>1</sup>
- Mes directeurs de laboratoires, Alain Million et Bernard André ainsi que mon chef de service Raymond Boch pour le bon déroulement de ma thèse et pour m'avoir permis de participer à plusieurs conférences internationales.<sup>2</sup>
- Mes encadrants, Guy Feuillet et Julien Pernot pour leurs qualités scientifiques et surtout humaines.<sup>3</sup>
- Mes camarades thésards pour tout ce que nous avons pu partager.<sup>4</sup>
- Mes collègues de bureau pour la bonne ambiance au quotidien et la qualité de leur travail.<sup>5</sup>
- Les chercheurs avec qui j'ai pu collaborer pour la richesses de nos échanges.<sup>6</sup>
- Ma famille et plus particulièrement mes parents pour m'avoir permis de réaliser mes études.<sup>7</sup>
- Mes amis grenoblois pour nos instants de détente et les sorties en montagne.<sup>8</sup>
- Mes amis d'enfance pour tous ces moments qui m'ont permis de me ressourcer.<sup>9</sup>
- Ma compagne pour son soutien indéfectible.<sup>10</sup>
- Mon chat pour sa compagnie lors des longues journées de rédaction.<sup>11</sup>

---

1. C'est un peu formel mais j'y tiens.

2. Ici encore c'est un peu formel, mais c'est sincère.

3. Là je suis obligé, ils m'ont supporté (et inversement) et surtout ils ont lu mon manuscrit !

4. C'est un peu vague mais vu qu'il en a beaucoup j'ai fait court.

5. Et tous ces pots d'arrivé, de départ, de retour, de thèse, de stage, de naissance, de mariage, de résultats... et je crois même qu'il y en avait sans prétexte.

6. Surtout lors des conférences nationales et internationales où il faut bien décompresser à un moment !

7. Même s'ils ne savent toujours pas en quoi consiste mon sujet de thèse...

8. Et il y en a eu beaucoup !

9. Ils sont bretons, alors se ressourcer ils savent faire !

10. Mais aussi pour ses bons petits plats, sa bonne humeur et surtout pour sa tolérance à mon acariâtreté durant la phase de rédaction.

11. Il avait pas vraiment le choix.



« Pour atteindre la vérité, il faut une fois dans la vie se défaire de toutes les opinions qu'on a reçues, et reconstruire de nouveau tout le système de ses connaissances. »

René Descartes

# Résumé : Propriétés électriques du ZnO monocristallin

L'oxyde de zinc ZnO, est un semiconducteur II-VI très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.4 eV), la disponibilité de substrats massifs de grand diamètre ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils).

Néanmoins, le développement de ces applications est entravé par la difficulté de doper le matériau de type  $p$ . L'impureté permettant d'obtenir une conductivité électrique associée à des porteurs de charges positifs (trous), et donc la réalisation de jonctions  $pn$  à base de ZnO, n'a pas encore été réellement identifiée. C'est pourquoi une des étapes préliminaires et nécessaires à l'obtention d'un dopage de type  $p$  stable et efficace, est la compréhension du dopage résiduel de type  $n$ , ainsi que des phénomènes de compensation et de passivation qui sont mis en jeu au sein du matériau. Ce manuscrit de thèse porte sur la compréhension des mécanismes physiques qui régissent les propriétés électriques du ZnO monocristallin. La maîtrise de la nature des contacts (ohmique ou Schottky) sur différentes surfaces d'échantillons de ZnO nous a permis dans ce but de mettre en œuvre à la fois des mesures de transport (résistivité et effet Hall) et des mesures capacitives ( $C(V)$ , Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) et Spectroscopie d'admittance). L'ensemble des modèles et des outils utilisés dans ce travail de thèse sont rassemblé dans le chapitre 2, qui peut alors servir de support technique à la lectures des 3 chapitres de résultats suivants.

Dans le chapitre 3, nous avons donc cherché à comprendre de manière approfondie les propriétés électriques du ZnO massif. Nous avons ainsi étudié le rôle des défauts profonds et peu profonds sur la conductivité des échantillons, aux travers de différents échantillons massifs obtenus par synthèse hydrothermale (HT) ou par croissance chimique en phase vapeur (CVT). Nous avons également étudié l'impact de la température de recuits post-croissance, sur les propriétés de transport des échantillons hydrothermaux. Un changement de la résistivité de ces échantillons hydrothermaux a été observé à partir de mesures de transport réalisées sur un grand nombre d'échantillons. Avant recuit, la conductivité des échantillons est associée à un niveau profond « deep » ( $\sim 250$  meV) alors qu'après recuit elle est dominée par un niveau peu profond « shallow » ( $\sim 25$  meV). Des mesures complémentaires à plus haute température (800K) ont permis de démontrer la coexistence de ces niveaux d'impuretés avant et après recuit. La structure fine ainsi que la nature (attractive, neutre ou répulsive) de ces niveaux ont ensuite été étudiées par spectroscopie d'admittance et par DLTS, notamment à l'aide de transitoires logarithmiques. L'influence des niveaux profonds sur la détermination

des paramètres extrinsèques tels que la quantité d'impuretés neutres  $N_n(T)$ , ionisés  $N_i(T)$  ou encore le niveau de compensation  $N_A$  des échantillons, qui permettent de modéliser les mesures expérimentales de mobilité et de densité de porteurs libres en fonction de la température a ainsi pu être discuté en détails dans la cadre de ce manuscrit. La coexistence de ces niveaux d'impuretés, profonds et peu profonds, responsables de la conductivité de type  $n$  des échantillons, a de plus été mesurée à la fois pour des échantillons de ZnO massifs hydrothermal (HT) et CVT.

A la lumière des résultats obtenus sur le dopage résiduel de type  $n$  des échantillons de ZnO massifs, nous aborderons ensuite dans le chapitre 4 nos différents essais de dopage de type  $p$  du ZnO. Nous discuterons dans ce chapitre des candidats potentiels pour l'achèvement d'un dopage de type  $p$  du ZnO et nous verrons les difficultés rencontrées pour démontrer la réalité, la fiabilité ou la stabilité de ce dopage de type  $p$  par implantation ionique d'azote (N) et par diffusion en ampoule scellée d'arsenic (As). L'impureté azote (N) a été choisie dans le cadre d'une substitution simple de l'oxygène ( $N_O$ ) qui devrait permettre de créer des niveaux accepteurs dans la bande interdite du ZnO. Nous avons également étudié l'impureté arsenic (As), qui selon un modèle théorique se place en site zinc et s'associe à deux lacunes de zinc  $V_{Zn}$  pour former un complexe  $As_{Zn} - 2V_{Zn}$  qui permet d'obtenir un niveau accepteur plus proche de la bande de valence que le niveau  $N_O$ . Cependant ces différentes tentatives n'ont pas permis d'atteindre le but escompté, notamment en raison d'un dopage résiduel de type  $n$  très important, de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , des échantillons massifs, sur lesquels nous avons effectué nos essais de dopage  $p$ .

Outres les études réalisées sur les échantillons de ZnO massif et les essais de dopage de type  $p$ , nous verrons également dans le chapitre 5 les propriétés électriques d'échantillons de ZnO monocristallins sous forme de couches minces, dopées intentionnellement ou non. Les corrélations entre les mesures SIMS et  $C(V)$  nous ont permis de mettre en évidence une diffusion très importante de l'aluminium dans les couches épitaxiées par Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) sur substrat saphir. Le dopage résiduel de type  $n$  est alors fonction de la concentration d'aluminium et donc de l'épaisseur de la couche épitaxiée. De la même manière, les couches épitaxiées sur « homo substrats » ZnO, présentent un dopage résiduel de type  $n$  du même ordre de grandeur que celui du substrat mais qui diminue fortement avec l'épaisseur de la couche. Pour des couches relativement épaisses (de quelques  $\mu\text{m}$ ), on mesure alors une concentration de dopants  $N_D - N_A$  constante de l'ordre  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En comparaison, les couches épitaxiées par épitaxie par jet moléculaire (EJM) ou « Molecular Beam Epitaxy » (MBE) permettent, en raison d'une température de croissance réduite ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) par rapport à la croissance MOVPE ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), d'obtenir un dopage résiduel beaucoup faible de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , y compris pour des couches de faible épaisseur ( $\sim 500 \text{ nm}$ ). Nous verrons également dans ce chapitre les résultats obtenus sur le dopage intentionnel de type  $n$  à partir de l'impureté aluminium, des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE.

Dans le cadre de cette thèse nous avons réussi à clarifier les mécanismes du dopage de type  $n$ , intentionnel ou non intentionnel, dans le ZnO monocristallin. Nous avons également identifié les impuretés et les paramètres de croissance importants permettant d'obtenir un dopage résiduel de type  $n$  le plus faible possible dans les couches épitaxiées. Cette maîtrise du dopage résiduel de type  $n$  est une étape préliminaire indispensable aux études de dopage de type  $p$  car elle permet de minimiser la compensation des accepteurs introduits intentionnellement. Cette approche du dopage sur des couches minces de ZnO dont le dopage résiduel de type  $n$  est très faible apparait comme une voie très prometteuse pour surmonter les problèmes d'obtention du dopage de type  $p$ .

# Abstract : Electrical properties of zinc oxide single crystals

Zinc oxide (ZnO) is a II-VI semiconductor which appears as a very promising material for UV opto-electronic applications, in particular for the production of light emitting devices (LED). For these applications, ZnO presents strong advantages : a high exciton binding energy (60 *meV*), a wide direct band gap (3.4 *eV*), the availability of large diameter bulk substrates for homoepitaxial growth of high quality thin films or nanostructures. However, the development of these applications is hampered by the difficulty to dope ZnO *p*-type. The impurity to obtain an electrical conductivity associated with positive charge carriers (holes), and therefore the production of ZnO *pn* junctions have not yet been really identified.

In this thesis we have studied the physical mechanisms that govern the electrical properties of ZnO single crystal and epilayers. The control of contacts (ohmic or Schottky) on different ZnO surfaces allowed us to carry out both transport measurements (resistivity and Hall effect) and capacitance measurements ( $C(V)$ , Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) and admittance spectroscopy). Experimental tools and theoretical models used in this work are described in chapter 2, which is a necessary background for the understanding of the 3 following chapters.

In chapter 3, we studied the role of deep and shallow defects on the *n*-type conductivity of bulk ZnO samples obtained by Hydrothermal synthesis (HT) or by Chemical Vapor Transport (CVT). We also investigated the impact of post-growth annealing at high temperature under oxygen atmospheres on the transport properties of hydrothermal samples. A change in the resistivity of these samples was observed from Hall effect measurements carried out on a large quantity of samples. Before annealing, the sample conductivity is associated to some deep level (250 *meV*) whereas after annealing a shallow level (25 *meV*) appears and become responsible for the sample conductivity. Additional Hall effect measurements at higher temperature (800K) have demonstrated the coexistence of these impurity levels before and after annealing. The attractive, repulsive or neutral behavior of these levels was then studied by admittance spectroscopy and Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), in particular using transient logarithmic. The role of deep levels on the determination of extrinsic parameters such as the concentration of neutral  $N_n$  and ionized  $N_i$  impurities, or the compensation value  $N_A$ , which are used to describe the experimental temperature dependence of the mobility and free carrier density, has been discussed in details in this manuscript. The coexistence of deep and shallow levels, responsible for *n*-type conductivity was further measured both for Hydrothermal and CVT samples.

Thanks to the previous results on the residual *n*-type doping, in Chapter 4 we report on several attempts to obtain *p*-type ZnO. We discuss the potential of different candidates for the achievement of *p*-type doping and present our tentative experiments to try and demonstrate

the reality, the ability and the stability of  $p$ -type doping by nitrogen (N) implantation and arsenic (As) diffusion. The nitrogen impurity (N) has been chosen for oxygen substitution ( $N_O$ ), which should allow the creation of acceptor levels in the ZnO band gap. We also studied arsenic as a potential  $p$ -type dopant, according to a model whereby arsenic substitutes for oxygen and, if associated with two zinc vacancies, forms an  $As_{Zn} - 2V_{Zn}$  complex with a shallower ionization energy than in the case of direct oxygen substitution. However, these different attempts did not yield  $p$ -type doping, in particular because of the high residual  $n$ -type doping of bulk samples of the order of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

In addition to the studies on bulk ZnO samples and attempts on  $p$ -type doping, Chapter 5 dwells upon the electrical properties of thin film ZnO samples obtained by MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), either intentionally or unintentionally doped. Correlations between SIMS and  $C(V)$  measurement allowed us to highlight the importance of aluminum as a residual impurity in epitaxial layers grown on sapphire substrates. The  $n$ -type residual doping appears as clearly related to concentration of aluminum and therefore to the epitaxial layer thickness. Similarly, epitaxial layers grown on ZnO substrates have a residual  $n$ -type doping close to the substrate value and which strongly decreases with the layer thickness. For relatively high thickness we measured a constant dopant concentration  $N_D - N_A$  about  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . In comparison, epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy (MBE), due to lower growth temperature ( $500^\circ\text{C}$ ) compared to MOVPE ( $1000^\circ\text{C}$ ), have a lower residual doping of about  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , including thin layers ( $500 \text{ nm}$ ). We also report in this chapter results about intentional  $n$ -type doping with aluminum for epitaxial layer grown by MOVPE.

In this thesis we have clarified intentional or unintentional  $n$ -type doping mechanisms in ZnO single crystal samples. We have also identified impurities and growth parameters responsible for the residual  $n$ -type doping. This understanding is a crucial and preliminary step for understanding the doping mechanisms at stake in this material and is also necessary to achieve stable  $p$ -type conductivity, which is still the main challenge for the realization of optoelectronic devices based on ZnO.

# Liste des symboles

Symbole	Nom	Unité	Équivalences
$G$	Conductance électrique	$S$	$= \Omega^{-1}$ $= A.V^{-1}$
$\sigma$	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$	$= s^3.A^2.m^{-2}.Kg^{-1}$ $= \Omega^{-1}.m^{-1}$ $= A.V^{-1}.m^{-1}$ $= A^2.s^3.m^{-3}.Kg^{-1}$
$T$	Température	$K$	
$E$	Champ électrique	$V.m^{-1}$	
$B$	Champ magnétique	$T$	$= Wb.m^{-2}$ $= kg.s^{-2}.A^{-1}$ $= N.A^{-1}.m^{-1}$ $= kg.s^{-1}.C^{-1}$ $= 10\,000\,G \text{ (Gauss)}$
$J$	Densité de courant électrique	$A.m^{-2}$	
$V$	Tension	$V$	$= W.A^{-1}$ $= J.C^{-1}$ $= N.m.A^{-1}.s^{-1}$ $= Kg.m^2.A^{-1}.s^{-3}$ $= Kg.m^2.C^{-1}.s^{-1}$
$I$	Courant	$A$	$= C.s^{-1}$
$R$	Résistance	$\Omega$	$= \Omega.A^2$ $= W.s$ $= Kg.m^2.s^{-2}$
$t$	Temps	$s$	
$v$	Vitesse	$m.s^{-1}$	
$m$	Masse	$Kg$	
$m_n^*$	Masse effective des électrons	$Kg$	
$m_p^*$	Masse effective des trous	$Kg$	
$n$	Densité volumique d'électrons	$cm^{-3}$	
$p$	Densité volumique de trous	$cm^{-3}$	
$v_n^{th}$	Vitesse thermique des électrons	$m.s^{-1}$	
$v_p^{th}$	Vitesse thermique des trous	$m.s^{-1}$	
$e_n$	Taux d'émission des électrons	$s^{-1}$	
$e_p$	Taux d'émission des trous	$s^{-1}$	
$\sigma_n$	Section de capture des électrons	$cm^2$	

$\sigma_p$	Section de capture des trous	$cm^2$	
$C_n$	Taux de capture des électrons	$s^{-1}$	
$C_p$	Taux de capture des trous	$s^{-1}$	
$N_C$	Densité d'états dans la bande de conduction	$cm^{-3}$	
$N_V$	Densité d'états dans la bande de valence	$cm^{-3}$	
$P$	Puissance	$W$	
$q$	charge	$C$	$= m^2.Kg.s^{-3}.A^{-2}$
$\rho$	Résistivité	$\Omega.cm$	
$\mu$	Mobilité	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	
$\tau$	Temps de relaxation	$s$	
$\tau_c$	Temps entre 2 collisions	$s$	
$\phi_m$	Travail de sortie du métal	$J$	$m^2.Kg.s^{-1}$
		$eV$	$J.C$
		$eV$	$m^4.Kg^2.s^{-4}.A^{-2}$
$\phi_{sc}$	Travail de sortie du semiconducteur	$eV$	
$\phi_b$	Hauteur de barrière Schottky (SBH)	$eV$	
$\phi_s$	Effet des états d'interfaces sur $\phi_B$	$eV$	
$\chi_{sc}$	Affinité électronique semiconducteur	$eV$	
$E_G$	Énergie du GAP	$eV$	
$E_T$	Énergie d'un piège	$eV$	
$E_F$	Énergie du niveau de Fermi	$eV$	
$E_C$	Énergie du bas de la bande de conduction	$eV$	
$E_V$	Énergie du haut de la bande de valence	$eV$	
$V_R$	Tension inverse ou « <i>reverse</i> »	$V$	
$V_P$	Tension de pulse	$V$	
$W$	Largeur de la zone de charge d'espace	$m$	
$W_R$	Largeur de la zone de déplétion sous $V_R$	$m$	
$W_P$	Largeur de la zone de déplétion sous $V_P$	$m$	
$k_B$	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$	
$h$	Constante de Planck	$J.s$	
$\hbar$	Constante de Planck réduite (divisé par $2.\pi$ )	$J.s$	

---

# Acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
BC	Bande de Conduction
BI	Bande Interdite (GAP)
BV	Bande de Valence
CBE	Charge Balance Equation
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CL	Cathodo-Luminescence
CMP	Chemo Mechanical Polishing
CNRS	Centre National de la Recherche Française
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVT	Chemical Vapor Transport
DemZn	Diméthyle Zinc $(CH_3)_2 Zn$
DEZn	Diéthyle de Zinc $(C_2H_5)_2 Zn$
DLTS	Deep Level Transient Spectroscopy
EL	Electro-Luminescence
HT	Hydrothermal
HVPE	Hybrid ou Halide Vapor Phase Epitaxy
LCE	Liquid Phase Epitaxy
LED	Light Emitting Diode
LETI	Laboratoire d'Électronique et des Technologies de l'Information
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MG	Melting Growth
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
NBE	Near Band Edge
PL	Photo-Luminescence
PLD	Pulse Laser Deposition
PVT	Physical Vapor Transport
RMS	Root Mean Square
SBH	Schottky Barrier Height



SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
TMAI	Trimethyl-Aluminium $C_6H_{18}Al_2$
VdP	Van der Pauw
ZCE	Zone de Charge d'Espace

# Constantes

Nom	Symbole	Valeur	Unité
Vitesse de la lumière	$c$	$2.998 \times 10^8$	$m.s^{-1}$
Permittivité du vide	$\varepsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12}$	$F.m^{-1}$
Charge de l'électron	$-q_e$	$-1.602 \times 10^{-19}$	$C$
Charge du trou	$+q_e$	$+1.602 \times 10^{-19}$	$C$
Constante de Boltzmann	$k_b$	$1.381 \times 10^{-23}$	$J.K^{-1}$
		$8.621 \times 10^{-5}$	$eV.K^{-1}$
Constante de Planck	$h$	$6.626 \times 10^{-34}$	$J.s$
		$4.136 \times 10^{-15}$	$eV.s$
Constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.055 \times 10^{-34}$	$J.s$
		$6.583 \times 10^{-16}$	$eV.s$
Masse de l'électron	$m_0$	$9.110 \times 10^{-31}$	$Kg$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}$	$6.022 \times 10^{23}$	$mole^{-1}$

---

Énergie thermique à la température :

---

ambiante (T = 300 K)	$k.T = 25,9 meV$
de l'azote liquide (T = 77,3 K)	$k.T = 6,67 meV$
de l'hélium liquide (T = 4,2 K)	$k.T = 0,36 meV$

---



# Données ZnO

Grandeur	Symbole	Valeur	Unité
Masse effective longitudinale des électrons	$m_{e\parallel}^*$	0,21 - 0,3	$Kg$
Masse effective transverse des électrons	$m_{e\perp}^*$	0,23 - 0,29	$Kg$
Masse effective longitudinale des trous lourds	$m_{hh\parallel}^*$	0,45 - 0,59	$Kg$
Masse effective transverse des trous lourds	$m_{hh\perp}^*$	0,59	$Kg$
Masse effective longitudinale des trous légers	$m_{lh\parallel}^*$	0,45 - 0,59	$Kg$
Masse effective transverse des trous légers	$m_{lh\perp}^*$	0,59	$Kg$
Masse effective de conductivité longitudinale des trous	$m_{ch\parallel}^*$	0,31	$Kg$
Masse effective de conductivité transverse des trous	$m_{ch\perp}^*$	0,55	$Kg$
Paramètre de maille	$a$	3,2495	Å
	$c$	5,2069	Å
Volume de la maille hexagonale	$V_{hexagonale}$	142,84	Å <sup>3</sup>
Volume de la maille élémentaire	$V_{élémentaire}$	47,61	Å <sup>3</sup>
Densité d'atomes	$n_a$	$8,4.10^{22}$	$cm^{-3}$
Densité d'électrons	$n_e$	$3,36.10^{23}$	$cm^{-3}$
Densité volumique	$\rho_V$	5,605	$g.cm^{-3}$
Gap	$E_g$	3,4	eV
Champ de polarisation spontanée	$\sigma_{SP}$	-0,057	$C.m^{-2}$
Constante diélectrique Statique	$\epsilon_r$	$7.8\epsilon_0$	$F.m^{-1}$
Constante diélectrique haute fréquence	$\epsilon_\infty$	$3.7\epsilon_0$	$F.m^{-1}$
Potentiel de déformation acoustique	$E_1$	3,8	eV
Énergie effective des phonons polaires optiques	$E_{po}$	65	meV
Coefficient piézoélectrique	$P_\perp$	0,25	-
Vitesse longitudinale des phonons acoustiques	$v_\parallel$	6048	$m.s^{-1}$
Constante longitudinale élastique	$C_l$	205	GPa
Module d'Young	$E$	$111.2 \pm 4.7$	GPa
Affinité électronique	$q_e \cdot \chi_{ZnO}$	4,6	eV
Constante de Richardson	$A$	$8.6.10^{-9}$	$A.K^{-2}.cm^{-2}$
Constante piézoélectrique	$h_{pz}$		

Les symboles  $\perp$  et  $\parallel$  représentent les directions perpendiculaires et parallèles à l'axe  $c$ .

Références : [1-6]

Élément	Numéro atomique	Masse atomique	Configuration électronique	Rayon atomique
	Z	[ $g.mol^{-1}$ ]		[pm]
O	8	15,99	$1s^2 2s^2 2p^4$	65
Zn	30	65,38	$[Ar] 3d^{10} 4s^2$	138-143



# Table des matières

Liste des symboles	9
Acronymes	11
Constantes	13
Données ZnO	15
Table des matières	20
<b>1 Introduction</b>	<b>21</b>
1.1 Contexte de la thèse . . . . .	21
1.2 L' Oxyde de Zinc « ZnO » . . . . .	22
1.2.1 Les propriétés du ZnO . . . . .	23
1.2.1.1 Propriétés structurales . . . . .	23
1.2.1.2 Propriétés électro-optiques . . . . .	24
1.2.2 La croissance du ZnO . . . . .	25
1.3 Objectifs et motivations de ce travail . . . . .	26
<b>2 Outils et modèles pour la caractérisation électrique du ZnO</b>	<b>31</b>
2.1 Contacts métal-semiconducteur ZnO . . . . .	32
2.1.1 Cas idéal - Modèle de Schottky et Mott (1939) . . . . .	32
2.1.1.1 Cas où $\phi_m = \phi_{sc}$ . . . . .	33
2.1.1.2 Cas où $\phi_m > \phi_{sc}$ . . . . .	33
2.1.1.3 Cas où $\phi_m < \phi_{sc}$ . . . . .	36
2.1.1.4 Résumé . . . . .	39
2.1.2 Cas réel - Influence des états de surface . . . . .	40
2.1.3 Réalisation des contacts . . . . .	42
2.1.3.1 Contacts ohmiques . . . . .	42
2.1.3.2 Contacts Schottky . . . . .	44
2.1.3.3 Résumé . . . . .	47
2.2 Méthode C(V) : Capacité des barrières Schottky . . . . .	48
2.3 Effet Hall et résistivité . . . . .	51
2.3.1 Principe de l'effet Hall . . . . .	51
2.3.2 Mesure de densité de porteurs . . . . .	53
2.3.3 Mesures de résistivité . . . . .	55
2.3.3.1 Configuration Van Der Pauw . . . . .	55
2.3.3.2 Configuration barre de Hall . . . . .	57

2.3.3.3	Résistivité 4 pointes colinéaires . . . . .	58
2.3.4	Détermination de la mobilité . . . . .	62
2.4	Dynamique des porteurs . . . . .	62
2.4.1	Densité de porteurs . . . . .	62
2.4.1.1	Cas général . . . . .	62
2.4.1.2	Cas d'un seul niveau donneur . . . . .	64
2.4.1.3	Cas de deux niveaux donneurs . . . . .	66
2.4.1.4	Cas d'un niveau donneur et d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction . . . . .	68
2.4.2	Mobilité des porteurs . . . . .	71
2.4.2.1	Diffusion des porteurs : principe du temps de relaxation . . . . .	71
2.4.2.2	Règle de Mathiesen . . . . .	72
2.4.2.3	Processus de diffusion intrinsèques . . . . .	72
2.4.2.4	Processus de diffusion extrinsèques . . . . .	77
2.4.2.5	Mobilité globale des porteurs . . . . .	81
2.5	Spectroscopie des niveaux d'impuretés . . . . .	82
2.5.1	Mécanismes de génération recombinaison . . . . .	82
2.5.2	Cinétique de capture . . . . .	83
2.5.3	Nature des centres profonds . . . . .	85
2.5.4	Section de capture des centres profonds . . . . .	86
2.5.5	Spectroscopie à transitoire de capacité (DLTS) . . . . .	86
2.5.5.1	Principe . . . . .	86
2.5.5.2	Mise en œuvre . . . . .	87
2.5.5.3	Stratégies de mesures . . . . .	93
2.5.6	Spectroscopie d'admittance . . . . .	95
2.5.6.1	Principe . . . . .	95
2.5.6.2	Admittance et conductance d'une barrière Schottky . . . . .	95
2.5.6.3	Mise en œuvre : modèle équivalent . . . . .	98
2.6	Tableau récapitulatif . . . . .	100
<b>3</b>	<b>Le dopage résiduel de type <math>n</math> du ZnO massif</b>	<b>101</b>
3.1	La synthèse du ZnO massif . . . . .	102
3.1.1	Synthèse Hydrothermale . . . . .	102
3.1.2	Synthèse en phase vapeur . . . . .	103
3.2	Préparation des échantillons . . . . .	104
3.2.1	Conditionnement des échantillons pour l'épitaxie de ZnO . . . . .	104
3.2.2	Influence des traitements de surface . . . . .	106
3.3	Origine du dopage résiduel de type $n$ du ZnO . . . . .	108
3.3.1	Les défauts intrinsèques . . . . .	108
3.3.2	Les défauts extrinsèques . . . . .	112
3.4	Mesures préliminaires . . . . .	114
3.4.1	Nature des échantillons . . . . .	114
3.4.1.1	Les échantillons hydrothermaux . . . . .	114
3.4.1.2	Les substrats CVT . . . . .	114
3.4.2	Mesures de résistivité et de concentration de dopants . . . . .	116
3.4.3	Concentration et mobilité des porteurs libres . . . . .	120
3.4.3.1	Échantillons hydrothermaux . . . . .	120

3.4.3.2	Échantillons CVT	124
3.4.4	Influence de la température des recuits post-croissance	125
3.5	Étude des niveaux profonds	127
3.5.1	Mesures de spectroscopie d'admittance	127
3.5.2	Mesures d'effet Hall haute température	129
3.5.3	Spectroscopie des niveaux d'impuretés par DLTS	133
3.6	Rôle de la nature des centres profonds sur la conductivité	142
3.6.1	Mobilité des porteurs	143
3.6.2	Densité de porteurs	144
3.7	Bilan sur le dopage résiduel de type $n$ du ZnO massif	146
<b>4</b>	<b>Essais de dopage de type <math>p</math> du ZnO</b>	<b>151</b>
4.1	Généralités	151
4.2	Dopage de type $p$ du ZnO par substitution	152
4.3	Le dopage azote	156
4.3.1	État de l'art du dopage azote	156
4.3.2	Tentatives de dopage de type $p$ par implantation ionique d'azote	157
4.3.2.1	Profils d'implantation	158
4.3.2.2	Recuits post-implantation	159
4.3.2.3	Mesures de transport	163
4.4	Le dopage arsenic	167
4.4.1	Motivations	167
4.4.2	Tentatives de dopage de type $p$ du ZnO par diffusion d'arsenic	169
4.4.2.1	Diffusion en phase solide	169
4.4.2.2	Diffusion en phase gazeuse	170
4.5	Bilan sur les essais de dopage de type $p$ du ZnO	174
<b>5</b>	<b>Le dopage de type <math>n</math> des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE</b>	<b>179</b>
5.1	L'épitaxie de ZnO par MOVPE	179
5.2	Principe du dopage intentionnel de type $n$ du ZnO	181
5.3	Stratégies de mesures	182
5.4	Dopage résiduel de type $n$	183
5.4.1	Épitaxie sur saphir	183
5.4.1.1	Déroulement de l'épitaxie	183
5.4.1.2	Mesures préliminaires	184
5.4.1.3	Influence des conditions de croissance	187
5.4.2	Épitaxie sur ZnO	195
5.5	Le dopage intentionnel aluminium	197
5.6	Mesures de photoluminescence	202
5.7	Bilan sur le dopage de type $n$ des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE	206
<b>6</b>	<b>Conclusions &amp; Perspectives</b>	<b>209</b>
<b>A</b>	<b>Conductivité électrique et loi d'Ohm</b>	<b>211</b>
A.1	Généralités	211
A.2	Mouvement dans un champ électrique	212
A.3	Mouvement dans un champ Magnétique	214



<b>B</b>	<b>Conductivité et coefficient de Hall</b>	<b>219</b>
B.1	Semiconducteur de type $n$ . . . . .	219
B.2	Semiconducteur de type $p$ . . . . .	220
B.3	Semiconducteur intrinsèque ou complètement compensé . . . . .	221
B.4	Conduction mixte . . . . .	221
B.5	Conduction multicouches . . . . .	222
<b>C</b>	<b>Solutions des équations de neutralité de degré 4</b>	<b>227</b>
C.1	Cas de trois niveaux donneurs . . . . .	227
C.2	Cas de deux niveaux donneurs et d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction . . . . .	229
C.3	Cas d'un niveau donneur et de deux niveaux accepteurs proches de la bande de conduction . . . . .	230
	<b>Bibliographie</b>	<b>231</b>
	<b>Publication</b>	<b>259</b>

# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

<b>1.1</b>	<b>Contexte de la thèse</b>	<b>21</b>
<b>1.2</b>	<b>L' Oxyde de Zinc « ZnO »</b>	<b>22</b>
1.2.1	Les propriétés du ZnO	23
1.2.2	La croissance du ZnO	25
<b>1.3</b>	<b>Objectifs et motivations de ce travail</b>	<b>26</b>

### 1.1 Contexte de la thèse

L'éclairage à l'état solide, ou « solid state lighting » (SSL) fait référence à un type d'éclairage utilisant des diodes électroluminescentes (DEL) ou « Light Emitting Diodes » (LED) à base de semiconducteurs. Ce type d'éclairage est une technologie alternative aux sources habituelles de lumière comme les lampes à incandescence, à plasma ou à gaz, et présente un potentiel écologique, énergétique et économique très important [7]. En effet, l'utilisation de dispositifs LED pour l'éclairage présente plusieurs avantages tels que :

- Une faible consommation électrique,
- Une longue durée de vie,
- Une bonne résistance aux chocs et aux vibrations,
- La possibilité d'intégrer de l'optique et de l'intelligence embarquées,
- Un coût de production potentiellement faible : possibilité de production en parallèle à très grande échelle.
- Un domaine d'application très étendu : feux de signalisations, panneaux d'affichages, téléphones portables, lampes frontales, écrans, automobile etc...

Le département d'optique et photonique (DOPT) du CEA-Léti<sup>1</sup> travaille actuellement, et depuis plusieurs années, au développement de nouvelles technologies d'éclairage à base de LED. Dans le cadre d'un programme de ressourcement Carnot, intitulé « Nouvelles sources pour l'éclairage à l'état solide », et en collaboration avec des laboratoires CNRS comme le GEMAC<sup>2</sup>, le CRHEA<sup>3</sup> et l'Institut Néel<sup>4</sup>, le CEA-Léti explore entre autre la possibilité

---

1. Laboratoire d'Électronique et des Technologies de l'Information, Grenoble  
2. Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines  
3. Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Valbonne  
4. Équipe Semi-conducteurs à large bande interdite, Grenoble

d'utiliser de l'oxyde de zinc (ZnO) pour la réalisation de diodes électroluminescentes.

L'oxyde de zinc, est en effet un matériau très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident en outre dans sa forte liaison excitonique ( $60\text{ meV}$ ), sa large bande interdite directe ( $3.4\text{ eV}$ ), la disponibilité de substrats massifs de grands diamètres ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils).

Cependant, le développement de ces applications est entravé par la difficulté de doper le matériau de type *p*. L'impureté permettant d'obtenir une conductivité électrique associée à des porteurs de charges positifs (trous), et donc la réalisation de jonctions *pn* à base de ZnO, n'a pas encore été réellement identifiée, malgré de nombreux travaux présents dans la littérature groupés dans plusieurs articles de revues [2, 8, 9].

C'est autour de cette problématique, et dans le cadre d'une collaboration étroite entre le CEA-Léti, pour les aspects technologiques et la réalisation des échantillons, et l'Institut Néel, pour son expertise dans les mesures électriques, que s'est déroulée cette thèse portant sur les propriétés électriques du ZnO monocristallin.

## 1.2 L' Oxyde de Zinc « ZnO »

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (fig. 1.1). C'est un semiconducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

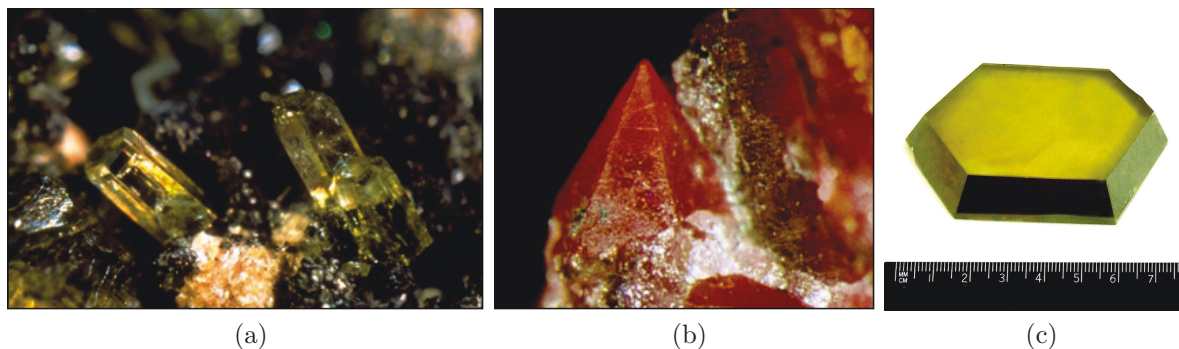


FIGURE 1.1 – Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires...). Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 (fig. 1.2) en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [9, 10]. Dans le domaine de l'opto-électronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques.

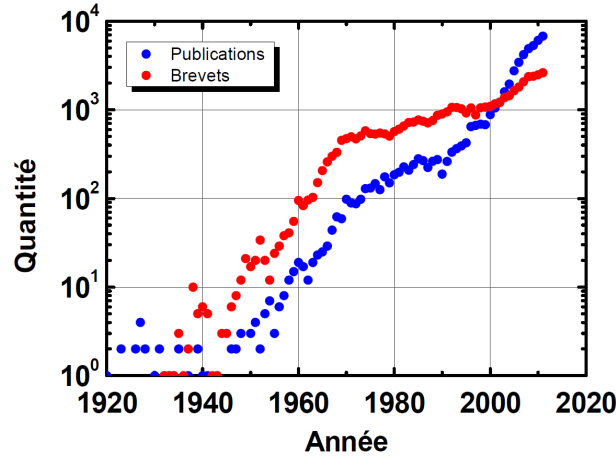


FIGURE 1.2 – Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit ».

### 1.2.1 Les propriétés du ZnO

H. Morkoç et U. Ozgur , C. Jagadish et S. J. Pearton, ainsi que C. Klingshirn et al., ont publié un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans un article de revue [2, 10] ainsi que dans deux ouvrages [3, 11] dont nous rappelons ici quelques unes des plus importantes.

#### 1.2.1.1 Propriétés structurales

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :

- $a = 0,32495 \text{ nm}$
- $c = 0,52069 \text{ nm}$ .

Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent.

De plus la structure wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur  $-0.05 \text{ C.m}^{-2}$  [12].

A cette polarisation spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (ce qui est le cas par exemple dans les structures à puits quantiques).

Il faut également préciser que la présence de ce champ électrique interne (spontanés et piézo) est à l'origine d'un effet Stark confiné quantique qui diminue l'efficacité radiative dans

les puits quantiques polaires [13]. Ce champ électrique interne entraîne une séparation spatiale des électrons et des trous. Les recombinaisons sont alors moins probables, et la lumière émise est décalée vers les grandes longueurs d'ondes.

De plus, lorsque l'on clive les cristaux de ZnO de type wurtzite parallèlement au plan basal de la maille hexagonale, deux surfaces structurellement et chimiquement différentes sont donc créées. Cette polarité est responsable d'un comportement spécifique de chacune des faces. Les recuits, le polissage ou les attaques chimiques par exemple n'affectent pas de la même manière les deux faces. Les modes de croissance ou d'épitaxie ou l'incorporation d'impuretés sont également très différents suivant la polarité considérée [14].

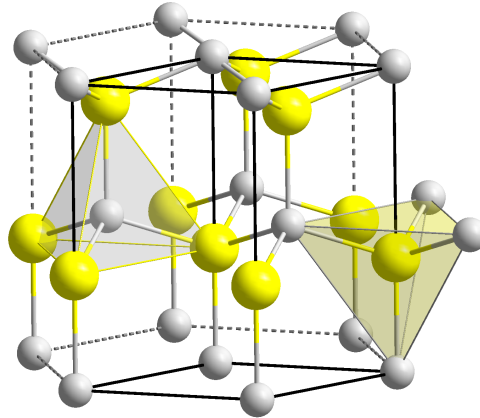


FIGURE 1.3 – Structure Wurtzite et sites tétraédriques.

### 1.2.1.2 Propriétés électro-optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 et qui possède une bande interdite directe d'environ 3,4 eV à 300°K (fig. 1.4a). Le ZnO fortement dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée. En comparaison, la force de l'exciton dans le GaN est d'environ 20 meV.

De plus, on peut voir sur la figure 1.4b l'existence d'alliages de gap plus grand  $Zn_{1-x}Mg_xO$  (ZnMgO) ou plus petits  $Zn_{1-x}Cd_xO$  (ZnCdO). L'existence de ces alliages permet d'envisager des structures LED à base de puits quantiques, dites hétérostructures, avec par exemple une barrière de ZnMgO et un puits de ZnO, qui permettent d'augmenter les recombinaisons radiatives par confinement des porteurs et donc d'améliorer le rendement lumineux du dispositif.

Il faut noter cependant que le paramètre de maille de ces alliages varie avec leur composition, ce qui risque de se manifester par l'apparition de dislocations lors de la réalisation des hétérostructures, qui pourraient fortement en dégrader l'efficacité radiative.

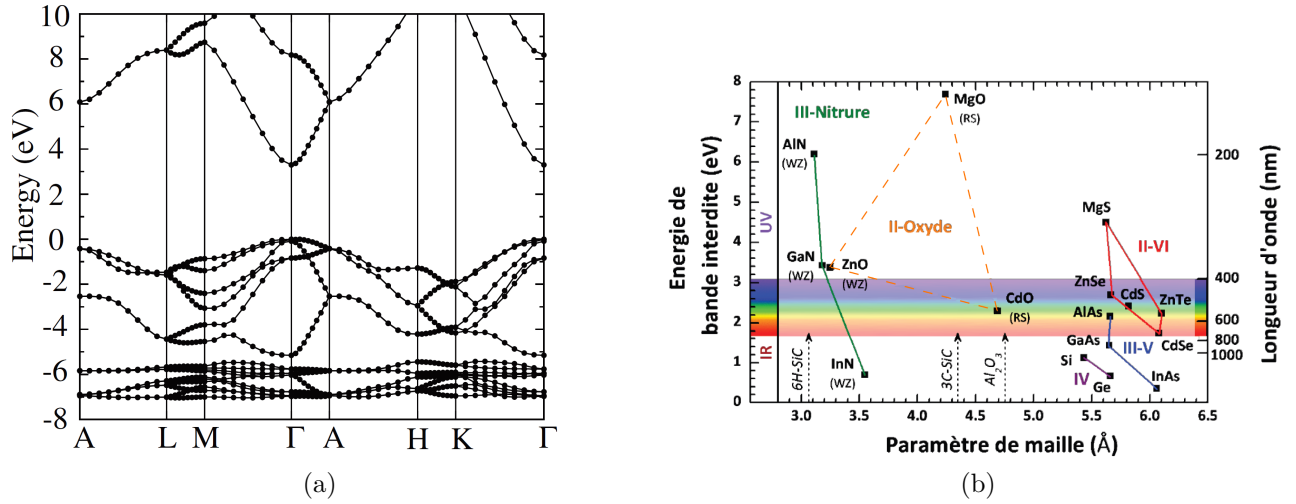


FIGURE 1.4 – (a) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. (b) Énergie de Gap du ZnO et de divers semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille [15].

### 1.2.2 La croissance du ZnO

Un des avantages principaux de la filière ZnO pour la réalisation de dispositifs électroluminescents, est la disponibilité de matériau massif de relativement grande dimension et de faible coût (20 mm actuellement commercialisé, 3 pouces existant mais non disponible à la vente). La disponibilité de substrats de très bonne qualité cristalline permet d'envisager des épitaxies sur homo-substrat, ou « homoépitaxie », qui permet de minimiser considérablement les défauts de structures liés au désaccord de paramètre de maille pouvant exister dans le cas d'un hétéro-substrat. La présence de ces défauts structuraux est en général néfaste pour les performances des dispositifs électroluminescents puisqu'ils sont le plus souvent à l'origine de recombinaisons non radiatives.

Associée à l'existence d'alliage de plus grand gap ( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ) ou de plus petit gap ( $Zn_{1-x}Cd_xO$ ), cette disponibilité d'« homo-substrats » permet d'envisager l'épitaxie de structures LEDs complètes sur des substrats conducteurs et de grandes dimensions, tout en minimisant le nombre de défauts cristallins.

Il existe différentes méthodes de croissance de ZnO massif, dont principalement les méthodes suivantes :

- Synthèse Hydrothermale[16–19]
- Synthèse à partir de bain fondu[20–22]
- Synthèse en phase vapeur[23–30]

Outre la croissance de ZnO massif, la croissance de ZnO peut se faire par épitaxie de couches minces sur un substrat, par de nombreuses techniques :

- Radio Frequency Magnetron Sputtering[31, 32]
- Spray Pyrolysis[33]
- Chemical Vapor Deposition (CVD)[34–36]
- Molecular Beam Epitaxy (MBE)[37–42]
- Pulse Laser Deposition (PLD)[43–46]
- Atomic Layer Deposition (ALD)[47–49]
- Hybrid ou Halide Vapor Phase Epitaxy (HVPE)[50–52]
- Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)[53–58]

- Liquid Phase Epitaxy (LPE)[59]

Et sur des substrats très variés :

- Homo substrat ZnO[42, 56, 57]
- Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )[40, 51]
- Diamant[60]
- SiC[61]
- Si[32, 41]
- GaAs[62]
- GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ [63]
- SCAM ( $\text{ScAlMgO}_4$ )[64–66]

Du point de vue de la qualité cristalline des couches épitaxiées, il faut noter que les meilleurs résultats ont été obtenus essentiellement par croissance MOVPE ou par MBE. De plus, malgré l'existence de substrats de ZnO de bonne qualité, rendant possibles les croissances homo épitaxiales, la grande majorité des croissances se fait sur substrats saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En effet, le saphir présente l'avantage d'être disponible à bas coût et en relativement grande dimension (jusqu'à 6 pouces actuellement). Le désaccord de paramètre de maille avec le ZnO est cependant important ( $\sim 46\%$ ), mais est réduit à  $18,3\%$  par une rotation du réseau du ZnO de  $30^\circ$  par rapport au réseau du saphir [2] (fig. 1.5). La croissance sur substrat SCAM, malgré un désaccord de paramètre de maille très faible reste relativement marginale du fait de la faible disponibilité des substrats<sup>5</sup>.

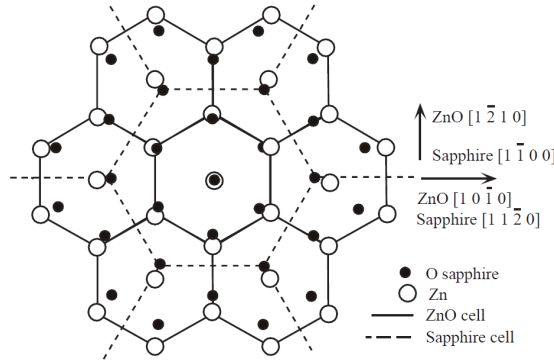


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la croissance sur plan  $c$  de ZnO sur saphir [67].

### 1.3 Objectifs et motivations de ce travail

Nous venons de voir dans ce chapitre que le matériau ZnO semble avoir toutes les qualités requises pour permettre la réalisation de dispositifs électroluminescents performant. On peut alors se demander pourquoi il n'existe pas de LED à base de ZnO disponible commercialement ?

En se basant sur la littérature très abondante sur le ZnO, on peut s'apercevoir qu'il existe une quantité très importante de résultats scientifiques qui sont souvent très divergents. Le dopage  $p$  du ZnO, qui était le sujet principal de cette thèse, reste le verrou technologique

<sup>5</sup>. Les substrats SCAM sont exclusivement étudiés par l'équipe du Professeur Kawasaki à l'université de Tohoku au Japon



majeur encore aujourd'hui. L'existence de ce dopage  $p$  fait couler beaucoup d'encre au travers de nombreuses controverses et demeure encore aujourd'hui relativement insaisissable. De la même manière, le dopage résiduel de type  $n$ , l'énergie ou l'origine des dopants majoritaires, sont également encore mal connus malgré plus de 65 années de recherches sur ce matériau [9].

Au début de ce projet, nous avons également été confronté à de nombreux problèmes, notamment lors de la mise en place des outils de caractérisations électriques. Le ZnO est un matériau dont les surfaces jouent un rôle très important, que ce soit pour l'épitaxie, pour la réalisation des contacts ou dans les mesures de transport. En effet, ces surfaces sont souvent instables notamment en raison de leur grande réactivité vis à vis de l'atmosphère à laquelle elles est exposées ce qui rend souvent difficile la reproductibilité des résultats. De plus nous avons vu précédemment que le ZnO est un matériau polaire et qu'il existe donc sur les substrats orientés c une face zinc et une face oxygène. Si l'on rajoute les autres orientations fréquemment étudiées, à savoir les plans A et M, on s'aperçoit dans la pratique que l'on a quasiment affaire à un matériau différent à chaque fois tant ces surfaces présentent des propriétés physico-chimiques différentes. Nous verrons au cours de ce manuscrit les précautions et les protocoles que nous avons dû mettre en place pour réaliser des mesures de qualité et ainsi tirer des informations précises et reproductibles sur nos échantillons. Il faut cependant préciser que l'ensemble des résultats rapportés dans ce manuscrit ont été obtenus sur des échantillons de polarité oxygène, sauf dans quelques cas ponctuels mais qui seront alors précisés dans le texte.

Outre ces problèmes de grande réactivité des surface, une difficulté supplémentaire dans l'étude des propriétés électriques du ZnO réside dans le fait que les meilleurs substrats, en terme de qualité cristalline, disponibles commercialement proviennent de croissance hydrothermale qui présentent l'inconvénient majeur d'introduire involontairement une quantité très importante d'impuretés lors de la croissance. De plus, la forte réactivité de l'oxygène avec l'hydrogène et le carbone, quelque soit les conditions de croissance entraine une forte contamination des échantillons de ZnO par ces éléments. Ainsi, il est fréquent de trouver dans des échantillons de ZnO, dans des quantités parfois très largement supérieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , du bore (B), de l'aluminium (Al), du gallium (Ga), de l'indium (In), de l'hydrogène (H), du lithium (Li), de l'azote (N), du carbone (C), du cuivre (Cu), du silicium (Si), du fer (Fe), du magnésium (Mg), du chlore (Cl) ou encore du sodium (Na). A cette longue liste d'impuretés présentes dans le ZnO s'ajoute également l'ensemble des défauts intrinsèques comme les antisites, les interstitiels et les lacunes de zinc et d'oxygène. Tous ces éléments ou défauts ont bien entendu des comportements très divers dans le ZnO et ils sont à l'origine d'une quantité très importante de niveaux dans la bande interdite du ZnO. Dans ce contexte il est alors très difficile de déterminer quel élément peut être à l'origine du dopage résiduel et quels sont les mécanismes permettant d'expliquer la conductivité des échantillons. Il est du même coup difficile de savoir sur quel paramètre de croissance, ou quel traitement post-croissance, il est nécessaire de réaliser pour contrôler le dopage résiduel des échantillons.

Nous verrons cependant dans le cadre de ce manuscrit, qu'en étudiant de échantillons de différentes natures, comme les substrats CVT, des couches minces épitaxiées par MOVPE ou par MBE, qui possèdent en générale des quantités plus faibles d'impuretés que les échantillons hydrothermaux, nous avons tout de même réussi, dans ce puzzle qui comporte énormément de pièces, à identifier ou à émettre plusieurs hypothèses sur le rôle de plusieurs impuretés dans le ZnO mais aussi à éliminer avec certitude certains candidats.

L'importance des surfaces, la présence de toutes ces impuretés et la mauvaise connaissance



de leur rôle exacte sur la conductivité des échantillons est sans doute à l'origine d'une bonne partie des difficultés rencontrées dans l'achèvement d'un dopage de type  $p$  fiable, efficace et reproductible, qui constituait au départ l'objectif principal de cette thèse. Il est cependant très vite apparu que la compréhension de l'ensemble des mécanismes de dopage, qu'il soit de type  $n$  ou de type  $p$ , intentionnel ou non intentionnel, était un prérequis indispensable pour espérer un jour réaliser un dispositif électroluminescent à base de ZnO.

Ainsi, dans ce manuscrit nous aborderons l'ensemble de ces problématiques du dopage du ZnO monocristallin qu'il soit sous forme massive ou de couches minces. Afin de mener à bien cette étude, nous avons dû mettre en place une quantité importante d'outils théoriques et expérimentaux rassemblés dans le chapitre 2. Cependant, nous avons hésité lors de l'écriture de ce manuscrit au sujet l'endroit le plus pertinent pour discuter des outils et des modèles théoriques et expérimentaux dont nous avons eu besoin durant ce travail de thèse. Nous avons d'abord envisagé d'en discuter au fur et à mesure de l'exploitation des résultats mais nous avons estimé que cela pourrait nuire à la lecture du manuscrit dans sa globalité. Nous avons également imaginé de réaliser des annexes relativement fouillées, mais il est vite apparu que de ce travail important de mise en place des outils de mesure et d'analyse, étant donnée l'originalité d certains développements, devait avoir sa place dans le corps du manuscrit. Nous avons alors décidé de consacrer un chapitre entier à la description expérimentale et théorique des outils et des modèles développés et utilisés durant ce travail de thèse. Il faut préciser dès lors que ce chapitre doit plutôt servir de notice pouvant aider à la compréhension des résultats et des discussions apportées dans les trois chapitres de résultats suivants. Cependant, même si ce chapitre intitulé « Outils et modèles pour la caractérisation électrique du ZnO » n'est pas en soit un chapitre de résultats, il a été écrit dans le contexte d'une étude portant sur le matériau ZnO et constitue un chapitre à part entière qui peut être lu dans son intégralité.

La suite du manuscrit est décomposée en trois chapitres distincts selon un découpage thématique dans un ordre pédagogique entre le dopage résiduel des échantillons de ZnO massif (chap. 3), les essais de dopage de type  $p$  du ZnO (chap. 4) et le dopage de type  $n$  de couches minces de ZnO épitaxiées par dépôt en phase vapeur d'organo-métalliques ou « MOVPE » (chap. 5). Dans l'ensemble de ces chapitres, nous mettrons en œuvre l'ensemble des outils et modèles détaillés dans le chapitre 2. Dans la mesure du possible, nous tenterons de confronter de manière systématique les résultats obtenus au travers de différents outils complémentaires de caractérisation comme les mesures capacitives (spectroscopie à transitoire de capacité, spectroscopie d'admittance, caractéristique capacité-tension), des mesures de transport (effet Hall, résistivité, caractéristiques courant-tension), des analyses chimiques (spectrométrie de masse à ionisation secondaire<sup>6</sup>, spectrométrie de masse à décharge lumineuse<sup>7</sup>), optiques (photoluminescence) et structurales (microscopie électronique en transmission) pour tenter de comprendre les propriétés électriques du ZnO monocristallin.

Dans le premier chapitre de résultats, c'est à dire le chapitre 3 de ce manuscrit, nous aborderons la problématique du dopage résiduel de type  $n$  du ZnO massif sur des échantillons commerciaux d'origine hydrothermales (HT) ainsi que sur des échantillons obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT). Dans ce chapitre qui rassemble la plus grande partie des résultats expérimentaux obtenus durant ce travail de thèse, nous verrons de manière pré-

---

6. « Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

7. « Glow Discharge Mass Spectrometry » (GDMS)

cise les propriétés électriques de ces échantillons et tenterons de comprendre et d'expliquer, à l'aide de nos résultats et de ceux de la littérature, l'origine de ce dopage résiduel de type  $n$  du ZnO. A la fin de ce chapitre nous tenterons également de décrire le rôle des différents dopants identifiés sur la conductivité des échantillons.

Après cette étude détaillée sur le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO massif, nous aborderons dans le chapitre suivant (chap. 4), la problématique la plus difficile de ce manuscrit, concernant le dopage de type  $p$  du ZnO, qui reste encore aujourd'hui le verrou technologique majeur à la réalisation de dispositifs électroluminescents à base de ZnO. Nous discuterons dans ce chapitre des différents candidats potentiels pour la formation de niveau accepteurs dans la bande interdite du ZnO. Nous aborderons ensuite les différents essais que nous avons réalisé, par implantation ionique d'azote et par diffusion d'arsenic, pour tenter de doper le ZnO de type  $p$  des échantillons de ZnO d'origine hydrothermale. A la lumière des résultats obtenus dans le chapitre précédent sur le dopage résiduel de type  $n$  de ces échantillons d'origine hydrothermale, nous discuterons des difficultés rencontrées, en lien également avec les résultats de la littérature. Nous essayerons également de comprendre l'origine des ces difficultés et d'imaginer des solutions pour permettre l'achèvement d'un dopage de type  $p$  du ZnO de manière stable, efficace et reproductible.

Enfin, dans le dernier chapitre 5 nous étudierons en détails les propriétés électriques de couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur des substrats de ZnO ou de saphir. Nous verrons dans ce chapitre l'influence du substrat et des conditions de croissance sur le dopage résiduel de ces échantillons. Nous verrons également quelles sont les impuretés à l'origine de ce dopage non intentionnel et comment nous pouvons les mettre en œuvre pour contrôler de manière intentionnelle le dopage de type  $n$  du ZnO qui est également une brique technologique indispensable à la réalisation d'un dispositif électroluminescent efficace à base de ZnO.



# Chapitre 2

## Outils et modèles pour la caractérisation électrique du ZnO

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Contacts métal-semiconducteur ZnO</b>	<b>32</b>
2.1.1	Cas idéal - Modèle de Schottky et Mott (1939)	32
2.1.2	Cas réel - Influence des états de surface	40
2.1.3	Réalisation des contacts	42
<b>2.2</b>	<b>Méthode C(V) : Capacité des barrières Schottky</b>	<b>48</b>
<b>2.3</b>	<b>Effet Hall et résistivité</b>	<b>51</b>
2.3.1	Principe de l'effet Hall	51
2.3.2	Mesure de densité de porteurs	53
2.3.3	Mesures de résistivité	55
2.3.4	Détermination de la mobilité	62
<b>2.4</b>	<b>Dynamique des porteurs</b>	<b>62</b>
2.4.1	Densité de porteurs	62
2.4.2	Mobilité des porteurs	71
<b>2.5</b>	<b>Spectroscopie des niveaux d'impuretés</b>	<b>82</b>
2.5.1	Mécanismes de génération recombinaison	82
2.5.2	Cinétique de capture	83
2.5.3	Nature des centres profonds	85
2.5.4	Section de capture des centres profonds	86
2.5.5	Spectroscopie à transitoire de capacité (DLTS)	86
2.5.6	Spectroscopie d'admittance	95
<b>2.6</b>	<b>Tableau récapitulatif</b>	<b>100</b>

---

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'ensemble des méthodes de caractérisation que nous avons utilisé pour obtenir des informations complémentaires sur les propriétés électriques d'échantillons de ZnO monocristallin. Une des conditions nécessaire au déploiement de l'ensemble de ces techniques de caractérisation est d'abord la maîtrise de la nature des contacts sur ZnO que nous verrons au tout début de ce chapitre. Nous verrons ensuite successivement le principe et la mise en œuvre des mesures capacité-tension C(V), d'effet Hall, de résistivité, la spectroscopie de niveau profonds à transitoire de capacité « Deep Level

Transient Spectroscopy » (DLTS) et enfin la spectroscopie d'admittance. Dans les chapitres suivants nous mettrons en application l'ensemble, ou une partie de ces outils en fonction des limitations de chacune et des contraintes liées aux échantillons.

En parallèle de cette description des outils de caractérisation électrique utilisés dans le cadre de cette thèse, nous verrons également les modèles permettant, à partir des mesures expérimentales, de remonter aux propriétés de dopage des échantillons de ZnO monocristallins, comme la concentration, l'énergie d'ionisation ou la nature (donneur ou accepteur) des dopants et leurs rôles sur la conductivité des échantillons.

Ce chapitre constitue une sorte de fascicule théorique, contenant l'ensemble des notions utilisées dans la suite du manuscrit. Même si nous avons régulièrement décrit ces notions dans le cadre de l'étude du matériau ZnO, il ne constitue pas un chapitre de résultats en soi.

Nous avons hésité au départ à mettre l'ensemble de ces outils techniques et théoriques en annexe, ou encore de les aborder au fur et à mesure des résultats expérimentaux. Nous avons finalement considéré que ce chapitre constituait un travail conséquent qui méritait de trouver sa place dans le cœur de ce manuscrit mais qu'il pourrait alourdir la lecture s'il apparaissait parmi les résultats expérimentaux propres au ZnO. Ce chapitre doit donc être utilisé comme une aide à la lecture des 3 chapitres de résultats suivants, mais constitue cependant un chapitre à part entière qui peut être lu dans son intégralité.

## 2.1 Contacts métal-semiconducteur ZnO

Afin de pouvoir effectuer des mesures électriques sur des échantillons de ZnO, il est nécessaire au préalable de maîtriser les propriétés électriques des contacts. Pour certaines mesures, nous aurons besoin de contacts ohmiques présentant une caractéristique  $I(V)$  linéaire (Effet Hall, Résistivité), alors que pour d'autres, il sera nécessaire d'utiliser des contacts Schottky redresseurs ( $C(V)$ , Spectroscopie d'admittance, DLTS).

### 2.1.1 Cas idéal - Modèle de Schottky et Mott (1939)

Lors de la mise en contact d'un métal avec un semiconducteur, il apparaît à l'interface une barrière de potentiel notée, dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$  :

$$E_{bn} = q_e \cdot \phi_m - q_e \cdot \chi_{sc} \quad (2.1)$$

avec  $q_e \cdot \phi_m$  le travail de sortie du métal, c'est à dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron du métal jusqu'au niveau du vide et  $q_e \cdot \chi_{sc}$  l'affinité électronique du semiconducteur considéré, c'est à dire la différence d'énergie entre le niveau du vide et le minimum de la bande de conduction du semiconducteur (fig. 2.1a). Pour un semiconducteur de type  $p$ , la barrière de potentiel est décrite par la relation :

$$E_{bp} = E_g + q_e \cdot \chi_{sc} - q_e \cdot \phi_m \quad (2.2)$$

Lors de la mise en contact, la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur (qui dépend du dopage du semiconducteur) vont jouer un rôle important sur la structure de bande à l'interface des deux matériaux et donc sur la caractéristique courant tension du contact.

### 2.1.1.1 Cas où $\phi_m = \phi_{sc}$

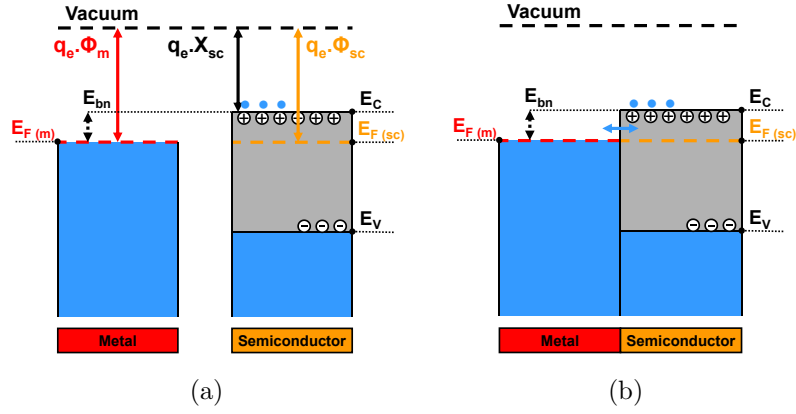


FIGURE 2.1 – Diagramme des bandes d’énergie d’un métal et d’un semiconducteur de type  $n$ , avec  $\phi_m = \phi_{sc}$ . (a) Avant contact. (b) A l’équilibre thermodynamique, après la mise en contact.

Ici, lorsque le métal et le semiconducteur sont mis en contact, l’alignement des niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur est déjà réalisé avant la mise en contact. La distribution statistique des électrons est, dans ce cas, représenté par un niveau de Fermi unique et inchangé lors de la mise en contact. L’équilibre thermodynamique est atteint sans échange d’électrons. Le diagramme d’énergie équivalent est représenté sur la figure 2.1b, où l’on peut voir que les bandes sont parfaitement horizontales. Le système est dit en régime de bandes plates.

### 2.1.1.2 Cas où $\phi_m > \phi_{sc}$

#### 2.1.1.2.1 Semiconducteur de type $n$

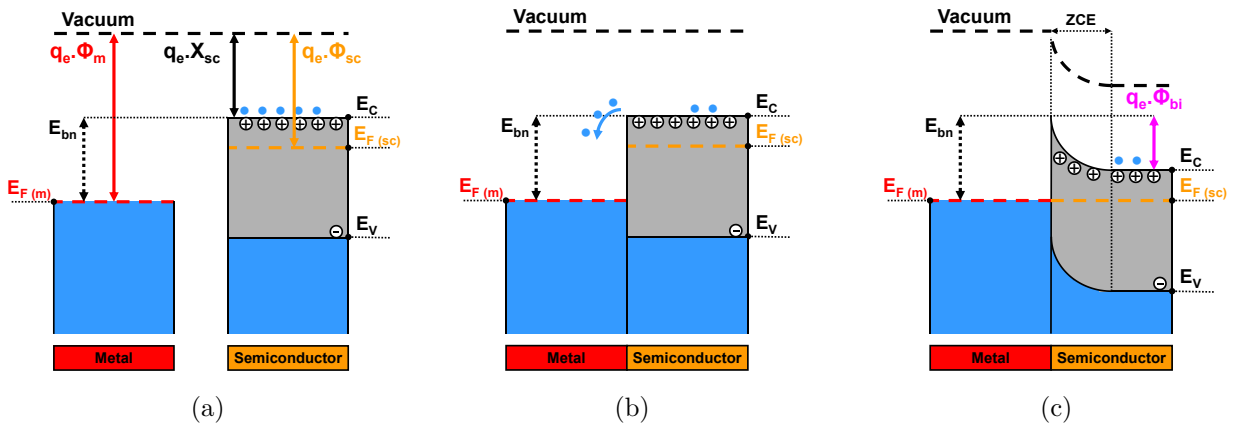


FIGURE 2.2 – Diagramme de bandes d’énergie d’un contact métal - semiconducteur de type  $n$ , avec  $\phi_m > \phi_{sc}$ . (a) Avant contact. (b) Passage à l’équilibre thermodynamique. (c) Après la mise en contact.

Les électrons présents dans le semiconducteur de type  $n$  possèdent une énergie supérieure à ceux présents dans le métal (fig. 2.2a). Lors de la mise en contact, les électrons du semiconducteur vont diffuser vers le métal (fig. 2.2b) jusqu'à alignement des niveaux de Fermi (fig. 2.2c).

Pour permettre cet alignement, les bandes de conduction et de valence vont alors s'abaisser de  $q_e \cdot \phi_{bi}$  ou énergie de bande plate [68] :

$$\phi_{bi} = \frac{q_e \cdot (N_D - N_A) \cdot W^2}{2 \cdot \epsilon_{sc}} \quad (2.3)$$

Avec,  $N_D$  la concentration d'atomes donneurs,  $N_A$  la concentrations d'atomes accepteurs et  $W$  la largeur de la zone de déplétion (vide de porteurs et donc isolante) qui apparait au niveau de l'interface (du côté du semiconducteur), en raison de la diffusion des électrons du semiconducteur vers le métal (fig. 2.2c).

En effet, une partie des atomes donneurs (ions positifs) ne seront plus équilibrés électriquement par les électrons qui ont diffusé vers le métal. La quantité d'atomes donneurs ainsi ionisés, et responsables de l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE) de charge positive, correspond à la quantité d'électrons qui ont diffusés vers le métal lors de l'alignement des niveaux de Fermi.

De plus, si l'on considère une densité d'états  $\rho(E)$  constante dans l'ensemble du semiconducteur, la distance entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi, qui est lié à la densité d'électrons libres  $n$ , devient plus grande au voisinage de l'interface. Comme le niveau de Fermi est horizontal à l'équilibre thermodynamique, il en résulte une courbure de la bande de conduction (et de valence) vers les hautes énergies.

Du côté du métal, toujours au niveau de l'interface, il apparait une accumulation d'électrons qui ont diffusé depuis le semiconducteur.

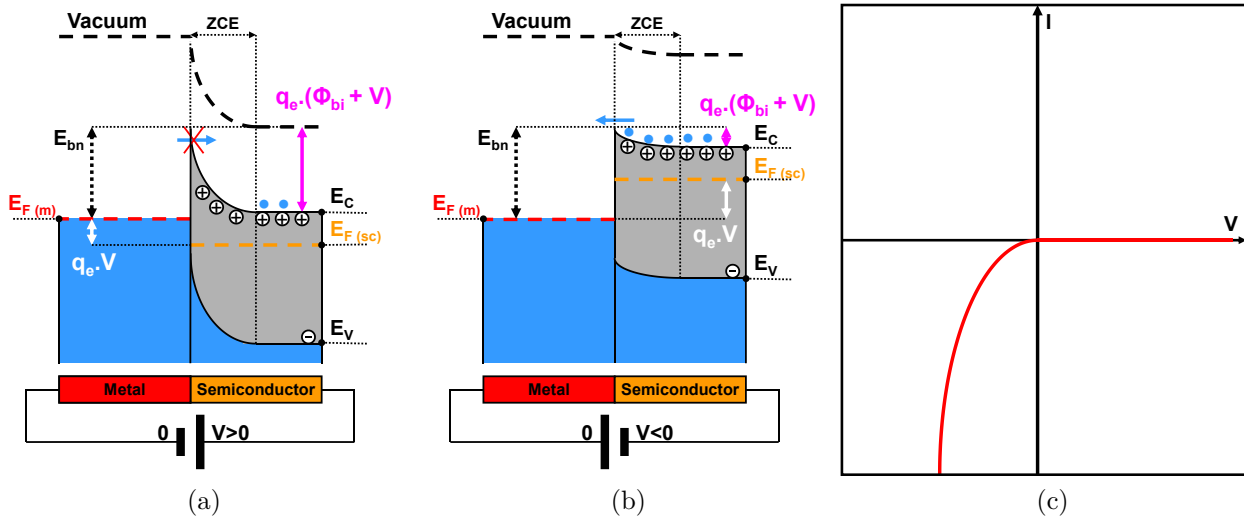


FIGURE 2.3 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $n$  polarisé, avec  $\phi_m > \phi_{sc}$ . (a) En polarisation inverse. (b) Polarisation directe. (c) Caractéristique  $I(V)$  d'un contact Schottky sur un semiconducteur de type  $n$ , avec une tension de polarisation appliquée au semiconducteur.

Lorsque l'on va polariser une telle structure avec une tension  $V > 0$  appliquée au semiconducteur (fig. 2.3a), la bande de conduction du semiconducteur va s'abaisser, ce qui va augmenter la hauteur de la barrière s'opposant à la diffusion des porteurs (électrons) de  $|q_e.V|$ . Le courant ne circule pas et la structure est dite polarisée en « inverse ».

A l'inverse, s'il on polarise la structure avec une tension  $V < 0$  appliquée au semiconducteur (fig. 2.3b), la bande de conduction va s'élever de  $|q_e.V|$  et entraîner une diminution de la hauteur de barrière. Le courant peut circuler du semiconducteur vers le métal et la structure est dite polarisée en « direct ». La hauteur de barrière de diffusion sera nulle lorsque la tension appliquée sera égale à la tension de bandes plates, ou potentiel de diffusion, c'est à dire lorsque  $V = \phi_{bi}$ .

Quelque soit le mode de polarisation (inverse ou direct) de la structure, le potentiel de diffusion  $V_d$  est relié à l'état de polarisation  $V$  de la structure et au potentiel de bande plate  $\phi_{bi}$  par la relation [68] :

$$V_d = \phi_{bi} + V = \frac{q_e (N_D - N_A) W^2}{2\epsilon_{sc}} \quad (2.4)$$

On a donc ici un contact dit « *Schottky* », dont la caractéristique  $I(V)$  présente un comportement redresseur avec un mode de polarisation direct et un mode de polarisation inverse (fig. 2.3c).

#### 2.1.1.2.2 Semiconducteur de type $p$

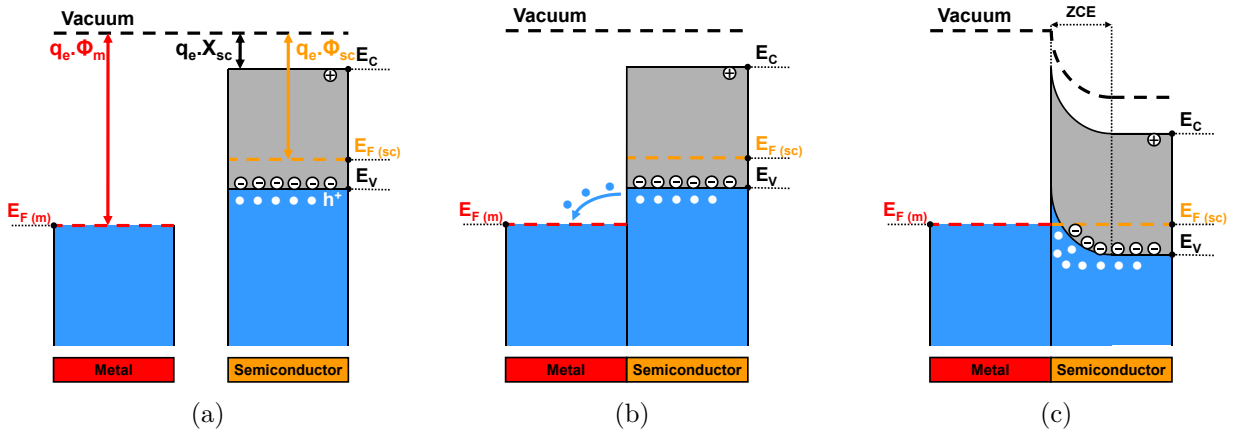


FIGURE 2.4 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $p$ , avec  $\phi_m > \phi_{sc}$ . (a) Avant contact. (b) Passage à l'équilibre thermodynamique. (c) En contact, à l'équilibre thermodynamique.

Tout comme dans le cas précédent, en raison de leur énergie (fig. 2.4a), ce sont les électrons du semiconducteur qui diffusent vers le métal pour permettre aux niveaux de Fermi de s'aligner (fig. 2.4b).

A l'interface, la diffusion des électrons, va entraîner l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE) de charge positive dans le semiconducteur, constituée d'une zone d'accumulation de trous (fig. 2.4c) accompagnée d'une accumulation d'électrons du côté du métal.



Pour les mêmes raisons que précédemment, les bandes de valence et de conduction du semiconducteur vont s'abaisser de  $q_e \cdot \phi_{bi}$ , pour permettre l'alignement du niveau de Fermi, et se courber au voisinage de l'interface (fig. 2.4c).

De plus, contrairement au cas précédent, cette ZCE dans le semiconducteur n'est pas ici une zone isolante vide de porteurs. Elle est au contraire constituée d'une zone riche en porteurs de charges libres (trous) qui vont s'accumuler à l'interface (zone d'accumulation).

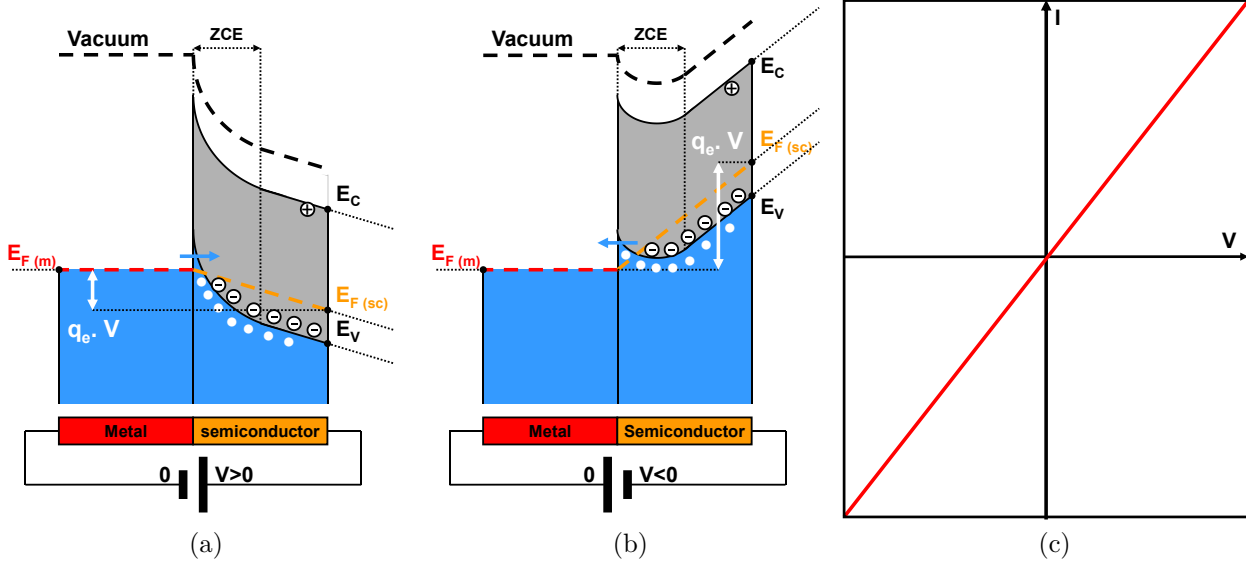


FIGURE 2.5 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $p$  polarisé, avec  $\phi_m > \phi_{sc}$ . (a) Contact polarisé avec une tension positive appliquée sur le semiconducteur. (b) Contact polarisé avec une tension négative appliquée sur le semiconducteur.. (c) Caractéristique  $I(V)$  d'un contact ohmique sur un semiconducteur de type  $p$ .

Il en résulte, lors de la mise sous tension de cette structure, que la tension appliquée n'est plus localisée dans la ZCE du semiconducteur, mais distribuée dans tout le semiconducteur (fig. 2.5a et 2.5b).

L'arrivée ou le départ d'un trou dans le semiconducteur est tout de suite suivi par l'arrivée ou le départ d'un électron dans le métal. Le courant circule donc librement quelque soit la polarisation. Le contact est dit « *Ohmique* » et présente une caractéristique  $I(V)$  linéaire (fig. 2.5c).

### 2.1.1.3 Cas où $\phi_m < \phi_{sc}$

#### 2.1.1.3.1 Semiconducteur de type $n$

Ici ce sont les électrons du métal qui possèdent une énergie supérieure à ceux du semiconducteur (fig. 2.6a). Les électrons diffusent donc depuis le métal vers le semiconducteur (fig. 2.6b) jusqu'à l'équilibre thermodynamique caractérisé par l'alignement des niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur (fig. 2.6c).

De manière analogue à la structure précédente, il en résulte la formation d'un zone de charge d'espace constituée d'une zone d'accumulation d'électrons du côté du semiconducteur, accompagnée d'un déficit d'électrons du côté du métal. L'alignement du niveau de Fermi

s'accompagne, ici aussi, d'une courbure des bandes d'énergie du semiconducteur mais cette fois ci vers les basses énergies.

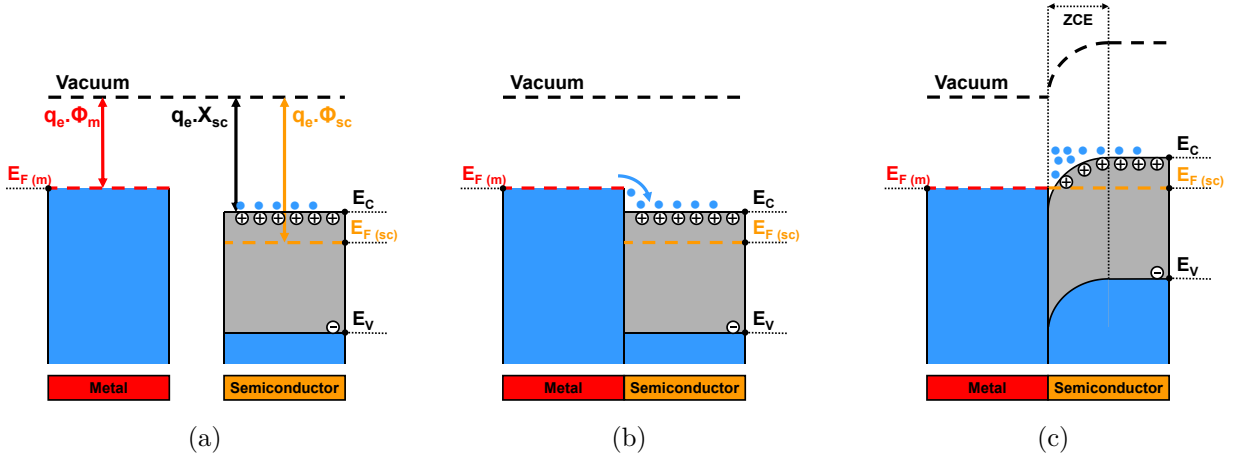


FIGURE 2.6 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $n$ , avec  $\phi_m < \phi_{sc}$ . (a) Avant contact. (b) Passage à l'équilibre thermodynamique. (c) En contact, à l'équilibre thermodynamique.

De part la nature conductrice de la ZCE dans le semiconducteur, qui est ici aussi une zone d'accumulation de porteurs de charges libres (électrons), le courant va pouvoir circuler librement lors de la mise sous tension de cette structure (fig. 2.7a et 2.7b). Le contact est donc ici aussi « *Ohmique* », et possède une caractéristique  $I(V)$  linéaire (fig. 2.7c).

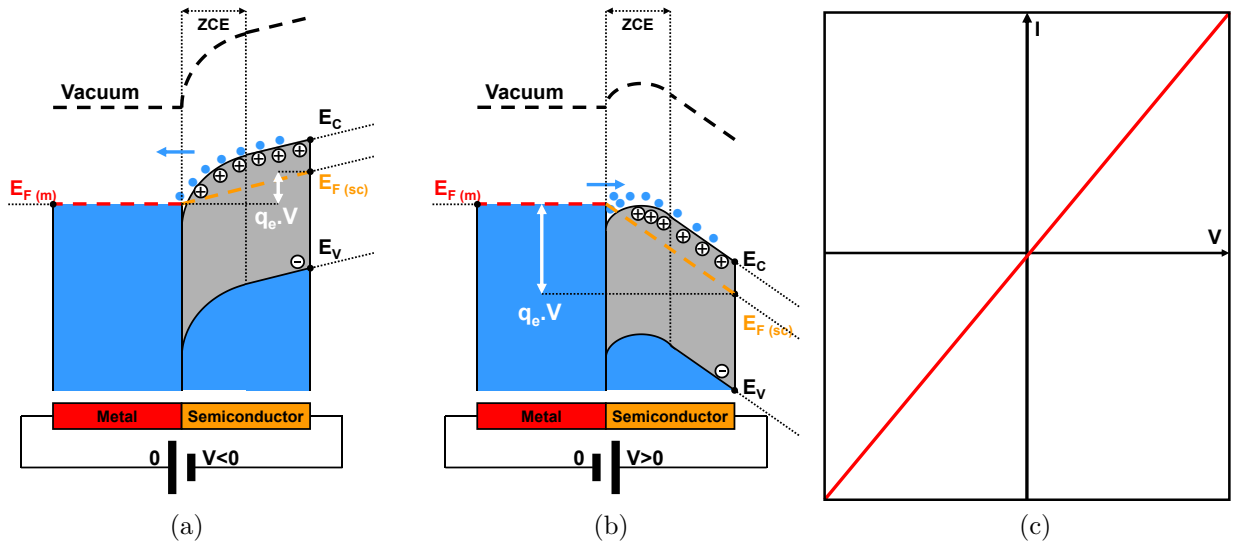


FIGURE 2.7 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $n$  polarisé, avec  $\phi_m < \phi_{sc}$ . (a) Contact polarisé avec une tension négative appliquée sur le semiconducteur. (b) Contact polarisé avec une tension positive appliquée sur le semiconducteur. (c) Caractéristique  $I(V)$  d'un contact ohmique sur un semiconducteur de type  $n$ .

### 2.1.1.3.2 Semiconducteur de type $p$

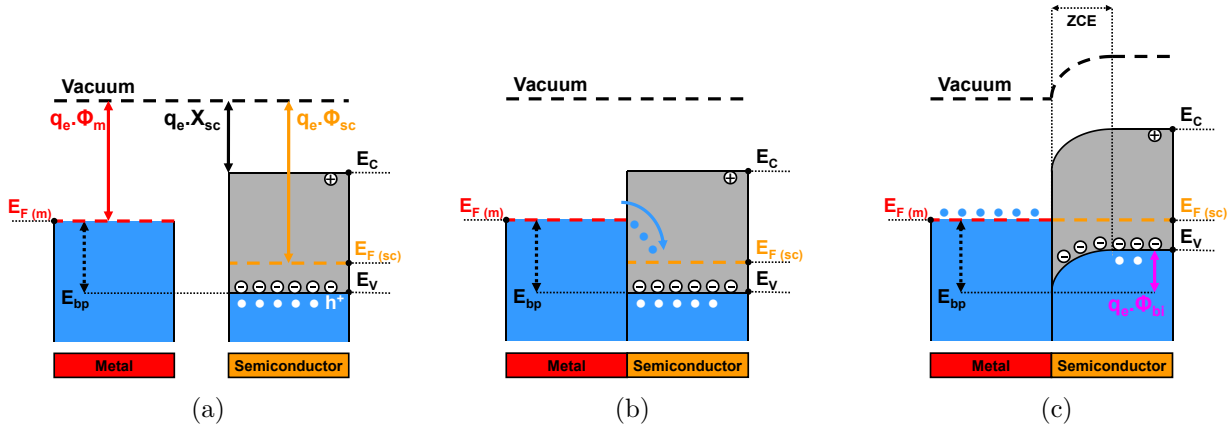


FIGURE 2.8 – Diagramme de bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $p$ , avec  $\phi_m < \phi_{sc}$ . (a) Avant contact. (b) Passage à l'équilibre thermodynamique. (c) En contact, à l'équilibre thermodynamique.

En raison de la différence d'énergie des électrons du métal et du semiconducteur (fig. 2.8a), les électrons du métal vont diffuser vers le semiconducteur (fig. 2.8b) jusqu'à un alignement du niveau de Fermi et accompagné d'une courbure des bandes d'énergie du semiconducteur vers les basses énergies (fig. 2.8c). Il apparaît alors un déficit d'électrons à l'interface, du côté du métal, et une zone de charge d'espace négative du côté du semiconducteur. En effet, les électrons provenant du métal vont ioniser les atomes accepteurs (ions négatifs) présents dans le semiconducteur de type  $p$  et entraîner l'apparition d'une zone de déplétion (vide de porteurs) dans le semiconducteur. Lors de la mise sous tension de cette structure, la tension de polarisation va donc être localisée au niveau de la ZCE du semiconducteur (zone isolante).

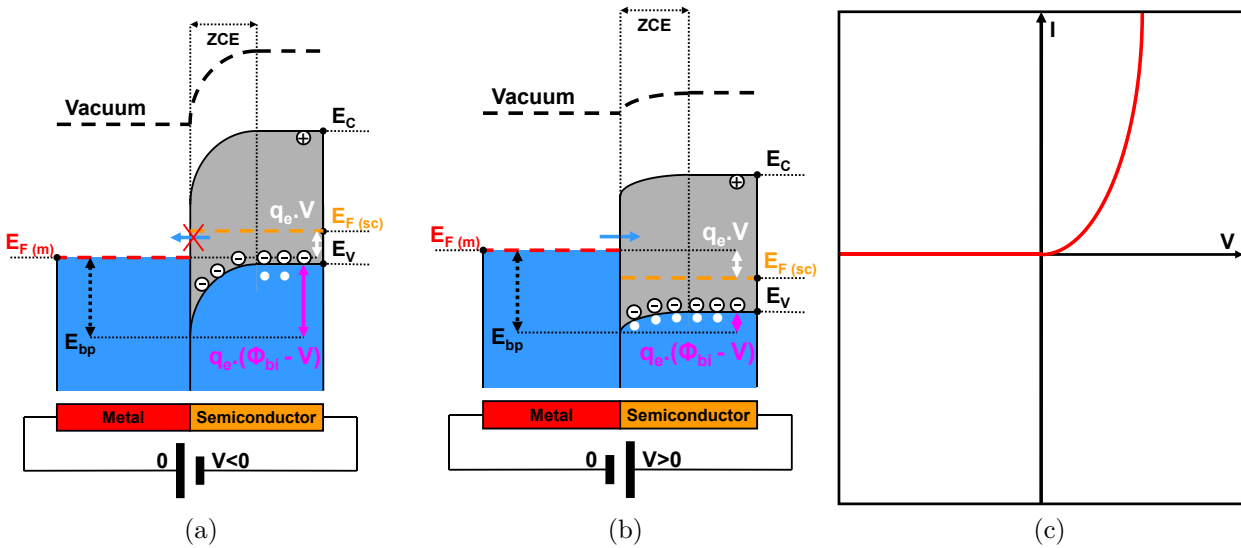


FIGURE 2.9 – Diagramme des bandes d'énergie d'un contact métal - semiconducteur de type  $p$ , avec  $\phi_m < \phi_{sc}$ . (a) En Polarisation inverse. (b) Polarisation directe. (c) Caractéristique  $I(V)$  d'un contact Schottky sur un semiconducteur de type  $p$ .

Si l'on polarise le semiconducteur avec une tension  $V < 0$  (fig. 2.9a), la courbure des bandes va augmenter et la hauteur de barrière qui s'oppose à la diffusion des trous vers le métal va augmenter. Le courant ne circule pas et la structure est dite polarisée en inverse.

Si l'on polarise le semiconducteur avec une tension  $V > 0$  (fig. 2.9b), la hauteur de barrière s'opposant à la diffusion des trous vers le métal diminue. Le courant peut circuler librement. La structure est dite polarisée en direct. La hauteur de la barrière de diffusion sera nulle lorsque la tension appliquée sera égale à la tension de bandes plates, ou potentiel de diffusion, c'est à dire lorsque  $V = \phi_{bi}$ . Le potentiel de diffusion  $V_d$  est ici aussi relié à l'état de polarisation  $V$  de la structure et au potentiel de bande plate  $\phi_{bi}$  par la relation [68] :

$$V_d = \phi_{bi} + V = \frac{q_e (N_A - N_D) W^2}{2\varepsilon_{sc}} \quad (2.5)$$

On a donc ici un contact « *Schottky* » dont la caractéristique  $I(V)$  présente un comportement redresseur (fig. 2.9c), de la même manière que dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$ , avec  $\phi_m > \phi_{sc}$  mais avec un sens de redressement opposé (fig. 2.3c). Le sens de redressement de la caractéristique  $I(V)$  nous renseigne donc sur le type du semiconducteur, à condition de conserver la tension de polarisation appliquée au même matériau (métal ou semiconducteur) dans les deux cas.

#### 2.1.1.4 Résumé

Nous venons de voir que la nature du contact réalisé sur un semiconducteur, dépend du travail de sortie du métal  $\phi_m$  et de celui du semiconducteur  $\phi_{sc}$  (tab. 2.1). Le travail de sortie du métal est une constante intrinsèque au métal, alors que celui du semiconducteur va dépendre de la position du niveau de Fermi et donc du dopage. On peut exprimer le travail de sortie du semiconducteur  $\phi_{sc}$  à partir de l'affinité électronique  $\chi_{sc}$  et de la position du niveau de Fermi  $E_C - E_F$  :

$$\phi_{sc} = \chi_{sc} + (E_C - E_F) \quad (2.6)$$

Dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$ , on considère que le niveau de Fermi est relativement proche de la bande de conduction :

$$\phi_{sc-n} \sim \chi_{sc} \quad (2.7)$$

Par contre, dans le cas d'un semiconducteur de type  $p$ , on considère que le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence. Le travail de sortie peut alors s'écrire en fonction du gap  $E_G$  du semiconducteur :

$$\phi_{sc-p} \sim \chi_{sc} + E_G \quad (2.8)$$

Type	$\phi_m < \phi_{sc}$		$\phi_m > \phi_{sc}$	
	Contact	Nature de la ZCE	Contact	Nature de la ZCE
$n$	Schottky	Zone de déplétion ( $\oplus$ )	Ohmique	Accumulation d'électrons ( $\bullet$ )
$p$	Ohmique	Accumulation de trous ( $\circ$ )	Schottky	Zone de déplétion ( $\ominus$ )

TABLE 2.1 – Nature des contacts en fonction du type de semiconducteur ( $n$  ou  $p$ ) et de la différence de travail de sortie entre le métal et le semiconducteur.

### 2.1.2 Cas réel - Influence des états de surface

Dans les sections précédentes, nous avons en fait utilisé un modèle simplifié qui ne considère notamment pas l'influence des états d'interface qui peuvent exister entre le métal et le semiconducteur. En effet, la présence d'états d'interface peut modifier fortement le diagramme de bandes et donc la nature du contact métal-semiconducteur.

Ces états d'interface sont localisés sur des niveaux discrets de la bande interdite du semiconducteur et peuvent avoir pour origine la rupture abrupte du réseau cristallin à la surface du semiconducteur.

Plusieurs modèles, comme celui de Bardeen (1947) [69] ou celui plus général de Cowley et Sze (1965) [70] permettent de tenir compte de l'influence des états d'interface en considérant une couche d'interface entre le métal et le semiconducteur, où il existe une distribution d'états énergétiques discrets.

Ainsi, avant le contact avec le métal, le semiconducteur présente déjà une courbure de bande permettant la réalisation de l'équilibre thermodynamique entre son volume et sa surface (fig. 2.10a).

En effet de la même manière que dans le cas idéal d'un contact Schottky, les porteurs libres (électrons ou trous) du semiconducteur peuvent diffuser pour venir peupler les états localisés à la surface du semiconducteur et entraîner ainsi une courbure des bandes de valence et de conduction. Il existe alors à la surface du semiconducteur un potentiel de surface  $V_s$  similaire au potentiel de diffusion  $\phi_{bi}$  que nous avons vu précédemment (fig. 2.10a).

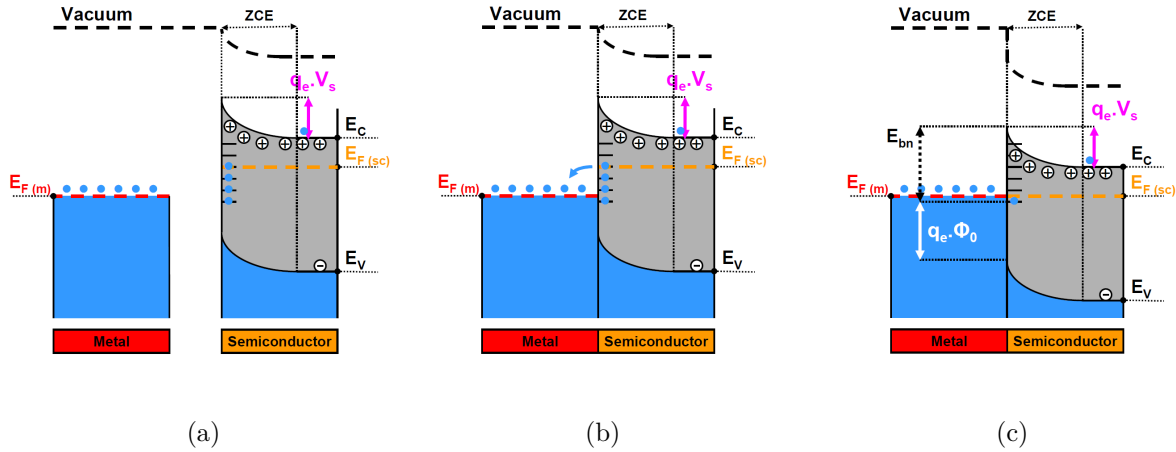


FIGURE 2.10 – Influence des états d'interface sur le diagramme de bandes d'énergies d'un contact métal-semiconducteur. Ici dans le cas d'un contact Schottky sur un semiconducteur de type  $n$  qui contient une densité d'états de surface (de type accepteurs) suffisante pour que le potentiel de surface  $V_s$  soit inchangé lors de la mise en contact avec le métal. a) Avant contact. b) Avant équilibre thermodynamique. c) A l'équilibre thermodynamique.

Lors de la mise en contact avec le métal, en fonction du type (donneur ou accepteur) des états de surface et de leur taux d'occupation qui est imposé par la position du niveau de Fermi, constante dans l'ensemble de la structure en l'absence de tension de polarisation, le transfert de porteurs libres vers le métal, peut alors se faire uniquement (ou en partie) par ces états d'interface, qui se vident progressivement lors de l'alignement des niveaux de Fermi

du métal et du semiconducteur (fig. 2.10b).

Si la densité de porteurs piégés dans la couche d'interface est suffisante, on a alors le cas limite dit « limite de Bardeen » où le potentiel de bande plate est égal au potentiel de surface ( $V_s = \phi_{bi}$ ) et dans lequel la hauteur de barrière Schottky est indépendante du travail de sortie du métal [68] (fig. 2.10c) :

$$E_{bn} = E_G - q_e \cdot \phi_0 \quad (2.9)$$

avec  $\phi_0$  le potentiel de l'état neutre de plus haute énergie, localisé à la surface du semiconducteur. En pratique, on est plutôt dans un cas intermédiaire où les porteurs libres qui diffusent vers le semiconducteur proviennent en partie des états d'interface et en partie de la bande de conduction (ou de valence) du semiconducteur.

La hauteur de la barrière Schottky pourra alors, lors de la mise en contact avec le métal, soit être augmentée soit être diminuée, en fonction de la nature des états de surface du semiconducteur [70] :

$$E_{bn} = \gamma \cdot q_e \cdot (\phi_m - \chi_{sc}) + (1 - \gamma) \cdot (E_G - q_e \cdot \phi_0) - q_e \cdot \Delta\varphi n \quad (2.10)$$

avec,

$$\gamma = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q_e^2 \cdot \delta \cdot D_s} \quad (2.11)$$

avec,  $D_s$  la densité surfacique d'états accepteurs dans la couche d'interface d'épaisseur  $\delta$  et de permittivité  $\varepsilon_i$ . La relation 2.10 permet ainsi de relier les deux cas limites que sont le Modèle de Schottky-Mott, indépendant des états de surface, et celui de Bardeen, où ils sont prépondérants (excepté pour le terme  $\Delta\varphi n$  qui représente l'abaissement de la barrière provoqué par la force image).

En effet, pour  $\gamma = 1$ , qui correspond soit à la présence d'une densité d'états de surface nulle ou à une épaisseur de couche d'interface nulle, on retrouve le modèle de Schottky  $E_{bn} = q_e \cdot (\phi_m - \chi_{sc})$ .

Alors que pour  $\gamma = 0$ , qui correspond à une densité d'états de surface importante ou à une couche d'interface épaisse, on retrouve le modèle de Bardeen pour lequel la hauteur de barrière Schottky est indépendante du travail de sortie du métal  $E_{bn} = E_G - q_e \cdot \phi_0$ .

Nous verrons dans les sections suivantes que la surface joue effectivement un rôle très important sur le comportement des contacts réalisés sur les échantillons de ZnO. Dans la littérature, de nombreux auteurs relatent des changements importants de conductivité des surfaces et donc de la nature des contacts en fonction de l'atmosphère à laquelle la surface est exposée.

Ceci est dû à la nature des gaz adsorbés à la surface des échantillons qui peuvent induire une courbure des bandes d'énergie et donc une accumulation ou une déplétion de la surface en porteurs libres [71].

Sur la figure 2.11 on peut voir une représentation schématique de cet effet rapporté par L. J. Brillson et Y. Lu dans leur article de revue [71] où l'on peut voir les effets opposés d'une exposition de la surface à de l'oxygène ou de l'hydrogène atomique : L'oxygène déplete la surface en électrons alors que l'hydrogène induit une accumulation d'électrons.

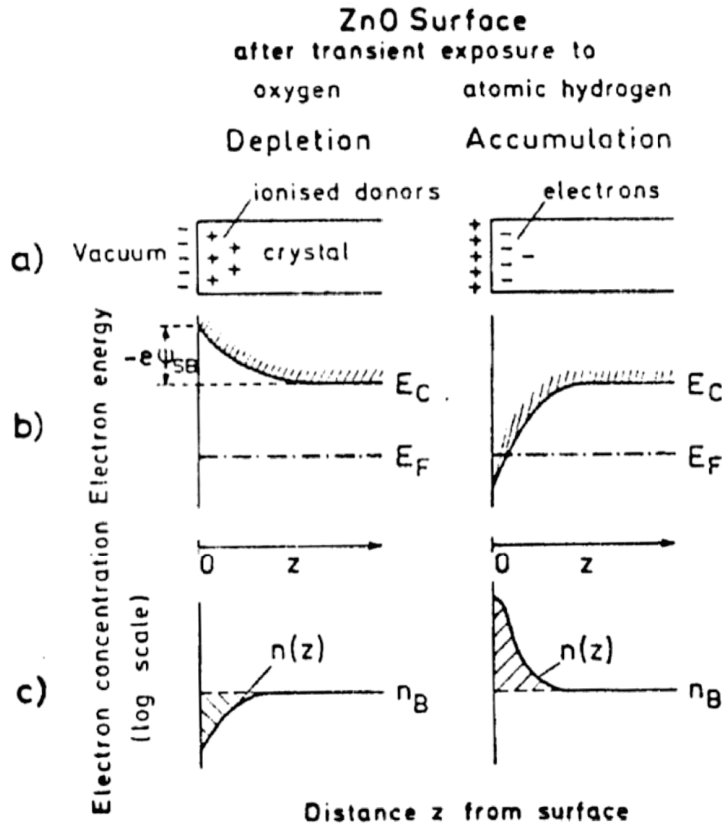


FIGURE 2.11 – Surface et sous surface de ZnO avant et après exposition à de oxygène de l’hydrogène atomique. (a) Distribution de charges, (b) Bandes d’énergie (c) Concentration d’électrons. [71].

## 2.1.3 Réalisation des contacts

### 2.1.3.1 Contacts ohmiques

D’après ce que nous venons de voir, pour réaliser un contact ohmique sur un échantillon de ZnO de type  $n$ , il faut choisir un métal dont le travail de sortie  $\phi_m$  est inférieur à l’affinité électronique du semiconducteur ( $\chi_{ZnO} = 4.6 \text{ eV}$  [1]). Nous avons choisi pour l’ensemble de nos mesures, essentiellement deux métaux qui répondent à ce critère : le titane (Ti) et l’indium (In) (tab. 2.2).

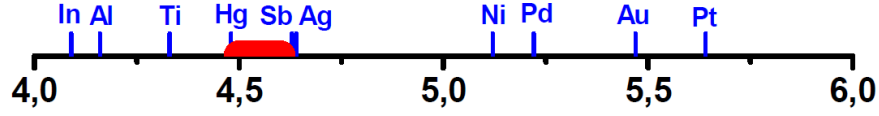
Il faut également préciser que pour des raisons liées à la conductivité des surfaces de ZnO que nous verrons dans le chapitre 3, nous avons réalisé de manière systématique un plasma d’oxygène à une puissance d’environ 25 Watt sur l’ensemble des échantillons, avant de réaliser le dépôt des contacts.

Dans le cas d’un échantillon de type  $p$ , nous avons vu qu’il est nécessaire d’utiliser un métal dont le travail de sortie  $\phi_m$  est supérieur au travail de sortie semiconducteur. Pour les semiconducteurs à large bande interdite, cette condition est quasiment impossible à remplir.

Cependant, il est possible de contourner cette limitation en utilisant un métal possédant un grand travail de sortie et en sur-dopant la surface du semiconducteur pour diminuer la zone de charge d’espace sous le contact. Le courant peut alors circuler par effet tunnel au travers de la barrière Schottky et ainsi obtenir un caractéristique  $I(V)$  linéaire [72].

Dans notre cas, nous avons utilisé des contacts en nickel (Ni) ou en platine (Pt) pour nos contacts ohmiques réalisés sur les échantillons de ZnO sur lesquels nous avons effectué nos essais de dopage de type  $p$  et que nous verrons dans la chapitre 4.

Métal	Pt	Au	Ni	Pd	Ag	Sb	Hg	Ti	Al	In
$\phi_m$ (eV)	5.64	5.47	5.12	5.22	4.64	4.63	4.48	4.33	4.16	4.09



**Affinité électronique du ZnO / Travail de sortie métaux [eV]**

TABLE 2.2 – Travail de sortie de différents métaux [3, 67, 73].

Dans certains cas, les contacts ont été réalisés en géométrie Van der Pauw (voir sections 2.3.2 et 2.3.3) à l'aide de billes d'indium disposées, à la main, aux 4 coins de l'échantillon (fig. 2.12a). La reprise de contact se fait ensuite à partir d'un fil d'or vers les appareils de mesure. L'utilisation de ces billes d'Indium, présente l'avantage de la simplicité de mise en œuvre. Cependant, la température de fusion de l'Indium étant relativement faible ( $\sim 160^\circ\text{C}$ ), son utilisation est incompatible avec des mesures à haute température.

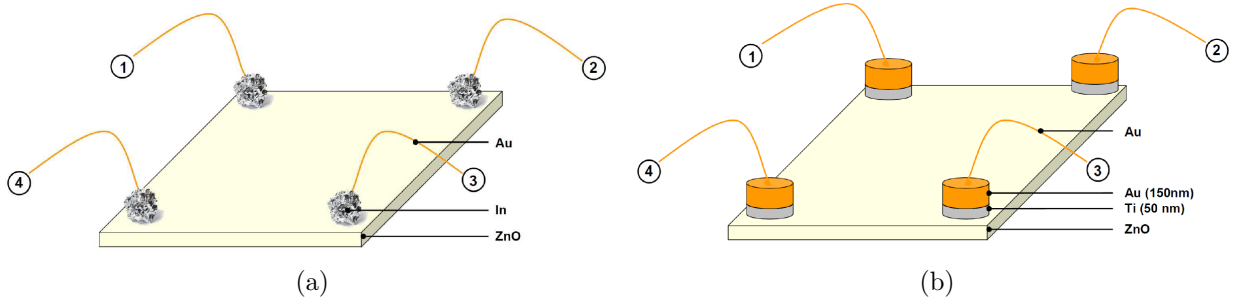


FIGURE 2.12 – Réalisation des contacts ohmiques (a) Indium et (b) Ti/Au (50/150nm) pour les mesures d'effet Hall en configuration Van der Pauw sur ZnO type  $n$  ou en Ni/Au (50/150nm) sur les échantillons supposés de type  $p$ .

Dans le cas des échantillons destinés à être mesurés à plus hautes températures, une technologie plus robuste est mise en œuvre. Les échantillons sont d'abord découpés en morceaux de dimension  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Les contacts sont ensuite obtenus par évaporation d'une source métallique, chauffée à l'aide d'un faisceau électronique dans un bâti sous vide et au travers d'un masque métallique (fig. 2.13a). Dans ce cas on dépose tout d'abord le métal à faible affinité électronique (50 nm de Ti), puis une couche protectrice d'or (150 nm d'Au) permettant à la fois d'éviter l'oxydation du 1<sup>er</sup> niveau de métal et de favoriser la reprise de contact à l'aide d'un fil d'or (Au) (Fig. 2.12b). De plus, l'utilisation de ces deux métaux, Titane (Ti) et Or (Au), dont les températures de fusion sont relativement élevées (respectivement  $\sim 1700^\circ\text{C}$  et  $\sim 1100^\circ\text{C}$ ), est compatible avec des mesures à haute température ( $\sim 1000 \text{ K}$ ). L'échantillon



est ensuite fixé à l'aide d'une colle isolante et résistante aux températures de mesure ( $\sim 4$  à  $1000\text{ K}$ ) sur une céramique permettant une reprise de contact plus aisée vers les appareils de mesure.

Dans les deux cas, Indium (In) et Titane (Ti), on obtient effectivement des contacts ohmiques, dont la caractéristique  $I(V)$  est bien linéaire, et compatible avec des mesures d'effet Hall et de résistivité 4 points (fig. 2.13b). Dans le cadre des mesures d'effet Hall, il faudra en outre être vigilant sur le positionnement des 4 contacts en périphérie de l'échantillon et surtout pas au centre de celui-ci [74, 75], ainsi qu'à l'ordre des câbles lors du raccordement aux appareils de mesure. Nous avons accordé une grande attention à ces précautions, qui expliquent sans doute en partie la quantité des résultats expérimentaux peu fiables de la littérature concernant des mesures de transport associées une conductivité de type  $p$ . En effet un mauvais positionnement, des inhomogénéités de l'échantillon, ou encore une inversion dans le câblage de l'échantillon peuvent conduire à une erreur quantitative sur la mesure du coefficient de Hall mais également sur son signe et donc à une mauvaise identification du type de porteurs (électrons ou trous) responsable de la conductivité de l'échantillon (chap. 2.3).

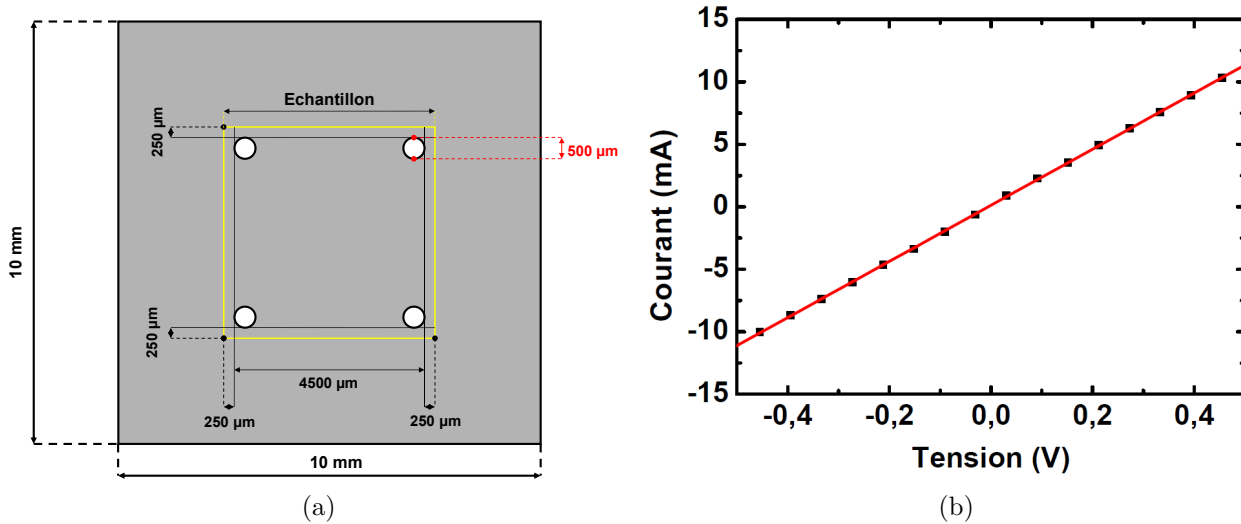


FIGURE 2.13 – a) Masque servant à l'évaporation des contacts ohmiques en configuration Van der Pauw. b) Caractéristique  $I(V)$  des contacts ohmiques Ti/Au (50/150 nm) en configuration Van der Pauw réalisés sur un échantillon de ZnO de type  $n$ . Mesure (symboles) et ajustement linéaire (droite).

### 2.1.3.2 Contacts Schottky

Dans le cas des échantillons de ZnO de type  $n$ , on utilise un métal, dont le travail de sortie  $\phi_m$  est supérieur à l'affinité électronique du ZnO ( $\chi_{\text{ZnO}} = 4.6\text{ eV}$  [1]). En outre, pour permettre la réalisation de mesures à haute température, nous avons choisi d'utiliser le platine (Pt), qui possède une température de fusion relativement élevée ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ) et dont le travail de sortie est le plus élevé parmi les métaux disponibles dans le bâti d'évaporation (tab. 2.2). Le dépôt de contacts ( $\sim 150\text{ nm}$ ) se fait ici aussi par évaporation au travers d'un masque métallique (fig. 2.14a et 2.15a). Pour les mesures capacitives, il est nécessaire également d'avoir un second contact qui lui doit être ohmique. Deux possibilités sont alors envisageables :

Soit une configuration verticale (fig. 2.14) avec un contact ohmique (Ti/Au 50/150 nm) pleine plaque sur la face arrière de l'échantillon ou en 2 parties pour pouvoir vérifier l'ohmicité de ce contact face arrière. L'échantillon est ensuite fixé sur une céramique à l'aide d'une colle cette fois ci conductrice (laque d'argent (Ag) ou laque d'or (Au)). Il faut noter cependant que cette configuration ne peut être utilisée que sur des échantillons conducteurs.

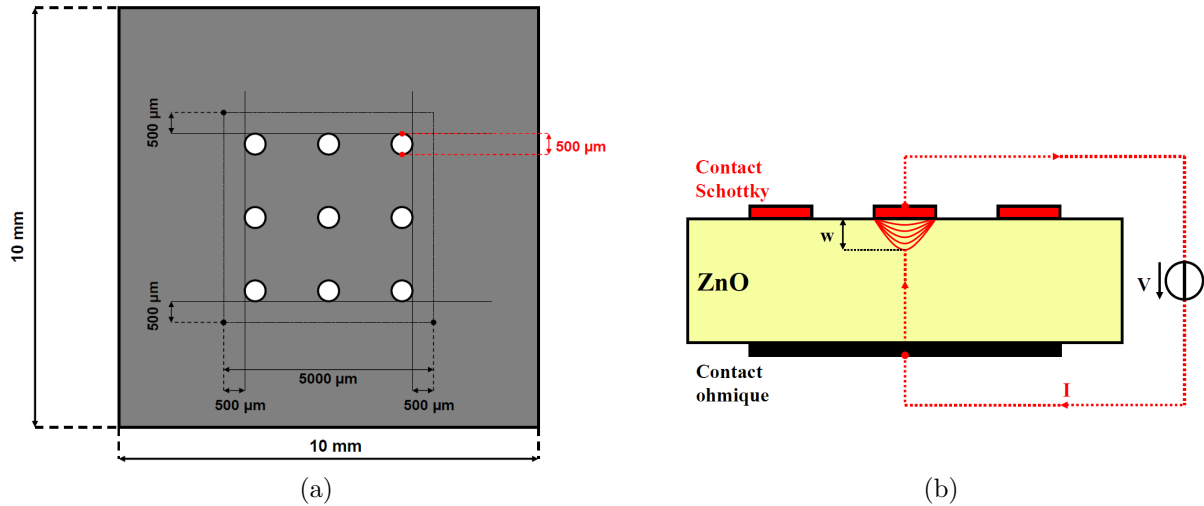


FIGURE 2.14 – Configuration verticale : a) masque métallique servant à l'évaporation des contacts Schottky. b) configuration de mesure.

Soit une configuration horizontale (fig. 2.15) dans laquelle les deux contacts, ohmiques et Schottky, sont sur la même face de l'échantillon. Nous avons utilisé cette configuration pour réaliser des mesures sur des couches minces de ZnO (conducteur) déposées sur un substrat saphir (isolant). On peut utiliser un contact Ti/Au (50/150 nm) pour le contact ohmique et un contact Pt (150 nm) pour le contact Schottky (nécessite deux étapes d'évaporation).

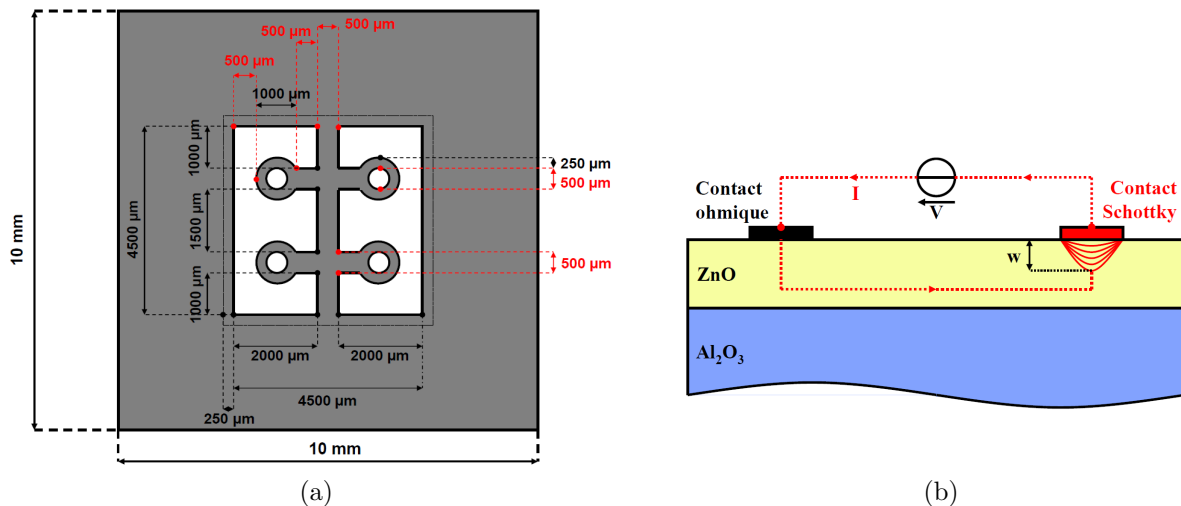


FIGURE 2.15 – Configuration horizontale : a) masque métallique servant à l'évaporation des contacts Schottky. b) configuration de mesure.

Cependant, pour simplifier l'étape de réalisation des contacts et n'avoir qu'une seule étape d'évaporation, il est possible de garder le même métal Schottky Pt (150 nm) pour les deux types de contacts (fig. 2.16), toujours en utilisant le masque de la figure 2.15. Il faut dans ce cas jouer sur la surface respective de chacun des contacts pour obtenir un comportement Schottky adéquat, c'est à dire qui ne redresse que dans un seul sens (fig. 2.17). Cette méthode est notamment mise en oeuvre dans les appareils de mesures  $C(V)$  par sonde de mercure (Hg) que nous avons d'ailleurs utilisé dans les cas des échantillons de grande dimension, comme les couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur des substrats de saphir 2 pouces (5). En effet, on peut considérer que l'on a ici deux capacités  $C_1$  et  $C_2$  en série avec une résistance  $R$  qui représente l'échantillon (fig. 2.16b). On peut donc calculer la capacité équivalente  $C_{eq}$  alors aux deux capacités série  $C_1$  et  $C_2$  par (sec. 2.2) :

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{W}{\varepsilon_{sc} \times S_1} + \frac{W}{\varepsilon_{sc} \times S_2} \quad (2.12)$$

avec  $S_1$  et  $S_2$  les surfaces respectives de chacun des contacts,  $W$  la largeur de la zone de charge d'espace et  $\varepsilon_{sc} = 7,8 \cdot \varepsilon_0$  constante diélectrique statique du semiconducteur. Si on réalise alors deux contacts Schottky (1) et (2) (fig. 2.16a) tels que  $S_1 \ll S_2$ , on a alors un système équivalent au cas où l'on utilise un contact ohmique et un contact Schottky, avec :

$$\frac{1}{C_{eq}} \sim \frac{1}{C_1} = \frac{W}{\varepsilon_{sc} \times S_1} \quad (2.13)$$

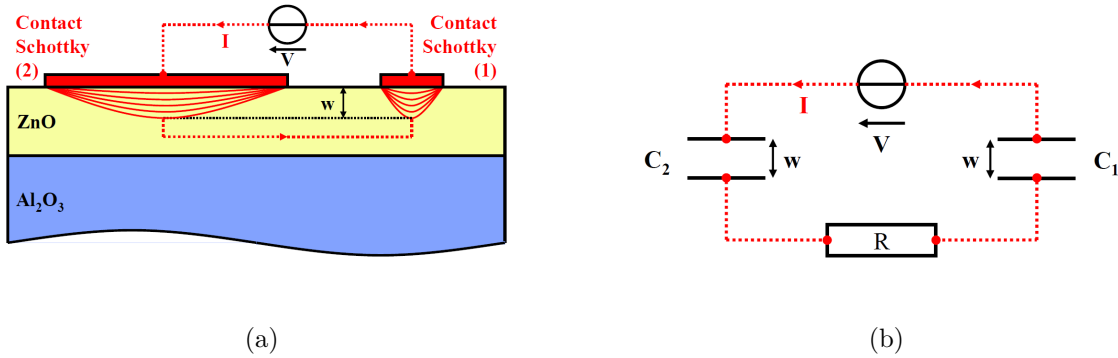


FIGURE 2.16 – a) Configuration horizontale du type « sonde de mercure » comportant deux contacts Schottky. b) Système électrique équivalent de la configuration « sonde de mercure ».

Cependant, dans le cas du ZnO, le comportement du contact est principalement gouverné par les états d'interfaces [71]. Ainsi il a été nécessaire, afin d'obtenir une caractéristique  $I(V)$  qui redresse, de procéder à une étape de préparation de surface avant le dépôt de contacts. Grâce à un travail préliminaire concernant la réalisation de contacts Schottky, effectué par Gauthier Chicot dans le cadre d'un Diplôme de Recherche Technologique (DRT)<sup>1</sup>, une procédure de réalisation de diodes Schottky sur ZnO de type  $n$  a été mise en œuvre. Cette

1. DRT de l'université Joseph Fourier, intitulé « Contacts Schottky et caractérisation des niveaux profonds par mesures DLTS sur ZnO type-n », réalisé au CEA-Léti en 2009-2010 et soutenu en mars 2010.

procédure est basée sur une étape de plasma d'oxygène, optimisée pour une puissance d'environ 90 *Watt* et pour une durée d'environ 10 *min*, qui permet comme nous l'avons vu dans la section 2.1.2, de dépléter en électrons la surface du ZnO (type *n*) et donc de favoriser l'obtention d'un contact Schottky.

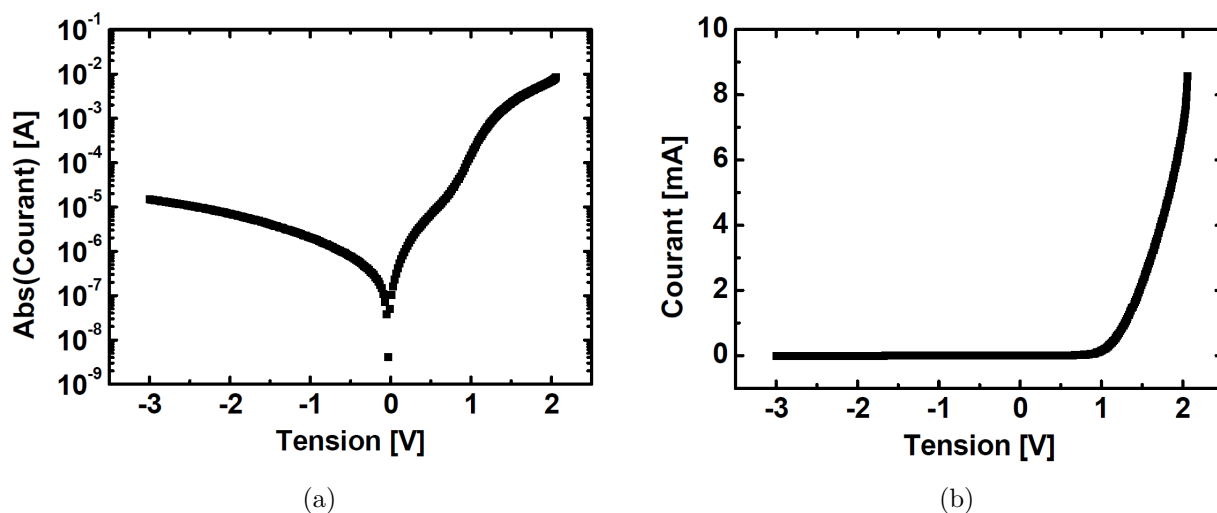


FIGURE 2.17 – Caractéristique I(V) verticale avec contact Schottky Pt (150 nm) face avant et contact ohmique Ti/Au (50/150 nm) pleine plaque face arrière. a) Valeur absolue du courant en échelle logarithmique. b) Courant en échelle linéaire.

### 2.1.3.3 Résumé

Type	Contact Schottky		Contact ohmique	
	Métal	Traitement de surface	Métal	Traitement de surface
<i>n</i>	Pt	Plasma d'oxygène 90 Watt	In	Plasma d'oxygène 25 Watt
	Hg	Plasma d'oxygène 90 Watt	Ti/Au	Plasma d'oxygène 25 Watt
« <i>p</i> »*	Ti/Au**	-	Ni/Au	-
	Hg**	-	Pt	-

TABLE 2.3 – Liste des métaux et des traitements de surface utilisés pour la réalisation de contacts ohmiques et Schottky sur des échantillons de ZnO

\*Une difficulté majeure à l'étude du dopage de type *p* du ZnO, réside dans le fait que nous ne savons pas a priori si les échantillons sur lesquels nous effectuons nos essais sont réellement de type *p*

\*\*La réalisation de contacts Schottky sur des échantillons de ZnO de type « *p* » n'a pas été étudiée dans ce travail de thèse mais l'utilisation de ces métaux auraient pu être envisagée.

## 2.2 Méthode C(V) : Capacité des barrières Schottky

Si l'on mesure la variation de capacité de la zone de déplétion du contact Schottky en fonction de la polarisation appliquée, on peut remonter à la quantité totale de charge dans la zone de charge d'espace et donc au dopage du semiconducteur. En effet, à partir du modèle simple d'une capacité cylindrique, on peut écrire :

$$C(V) = \frac{\varepsilon_{sc} \cdot S}{W(V)} \quad (2.14)$$

avec,  $S$  la surface du contact et  $W$  la longueur de la zone de charge d'espace (ZCE) qui va dépendre de la polarisation de la diode Schottky. De plus nous avons vu précédemment que le potentiel de diffusion ainsi que la longueur de la ZCE étaient reliés par la relation [68],

$$\phi_{bi} + V = \frac{q_e \cdot (N_D - N_A) \cdot W^2}{2 \cdot \varepsilon_{sc}} \quad (2.15)$$

On en déduit donc que,

$$W(V) = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_{sc}}{q_e \cdot |N_D - N_A|} \cdot (\phi_{bi} + |V|)} \quad (2.16)$$

Et donc l'expression de l'évolution de la capacité en fonction de la tension de polarisation,

$$C(V) = \frac{\varepsilon_{sc} \cdot S}{\sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_{sc}}{q_e \cdot |N_D - N_A|} \cdot (\phi_{bi} + |V|)}} \quad (2.17)$$

Que l'on peut écrire sous la forme,

$$\frac{1}{C^2(V)} = \frac{2}{q_e \cdot \varepsilon_{sc} \cdot S^2 \cdot |N_D - N_A|(V)} \cdot (\phi_{bi} + |V|) \quad (2.18)$$

Dans le cas d'un dopage homogène (fig. 2.18a), la courbe  $C^{-2}(V)$  est donc une droite dont la pente est donnée par la quantité  $|N_D - N_A|$  et qui coupe l'axe des abscisses à la valeur de la tension de bandes plates  $\phi_{bi}$ . Si le dopage n'est pas constant dans la ZCE, on peut extraire la quantité  $|N_D - N_A|$ , en dérivant l'expression précédente par rapport à  $V$  (fig. 2.19a),

$$\frac{d}{dV} \cdot \left( \frac{1}{C^2(V)} \right) = \frac{2}{q_e \cdot \varepsilon_{sc} \cdot S^2 \cdot |N_D - N_A|(V)} \quad (2.19)$$

D'où l'expression du dopage dans la ZCE :

$$|N_D - N_A|(V) = \frac{2}{q_e \cdot \varepsilon_{sc} \cdot S^2 \cdot \frac{d}{dV} \cdot \left( \frac{1}{C^2(V)} \right)} \quad (2.20)$$

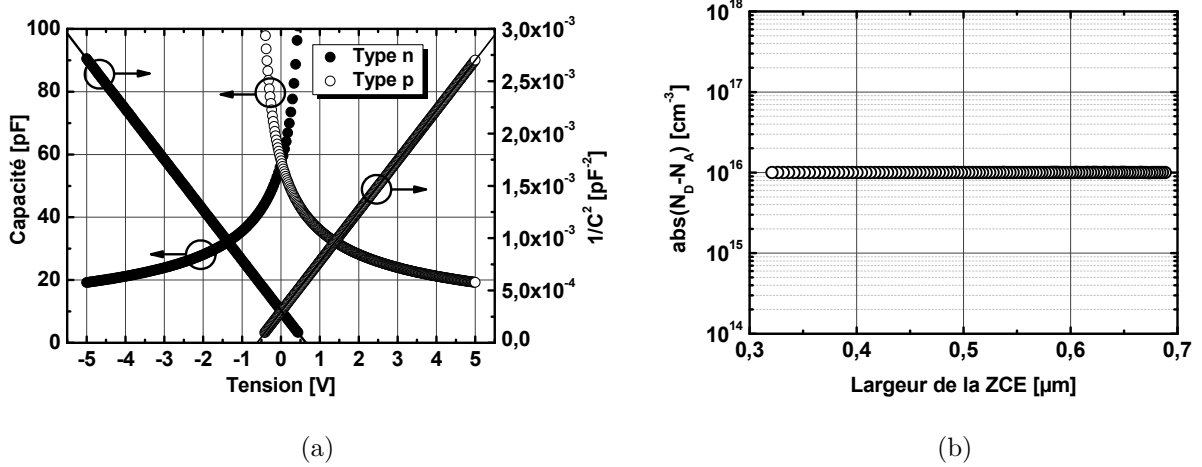


FIGURE 2.18 – Mesure  $C(V)$  simulée : (a) Inverse de la capacité au carré et capacité de la zone de charge d’espace d’un contact Schottky en fonction de la tension appliquée pour un semiconducteur de type  $n$  (rond pleins) et pour un semiconducteur de type  $p$  (ronds vides). (b) Profil de concentration de dopants constant déduits de mesures  $C(V)$ .

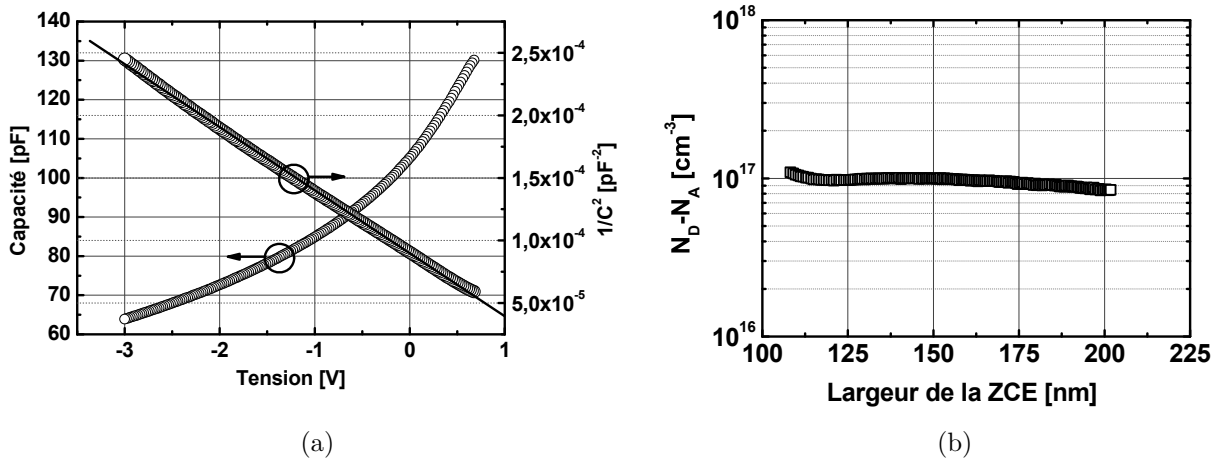


FIGURE 2.19 – Mesure  $C(V)$  expérimentale en configuration verticale : (a) Inverse de la capacité au carré et capacité de la zone de charge d’espace d’un contact Schottky en fonction de la tension appliquée (b) Profil de concentration de dopants non constant déduits de mesures  $C(V)$  réalisées sur un échantillon de ZnO monocristallin d’origine hydrothermale (type  $n$ ).

A partir des relations 2.14 et 2.20, on peut alors remonter au profil de dopage dans la ZCE en traçant à partir de chacune des valeurs de polarisation  $V$  la fonction  $N_D - N_A = f(W)$  (fig. 2.18b et 2.19b). De plus, le sens d’évolution de la caractéristique  $C(V)$  nous informe sur le type de semiconducteur (fig. 2.18a), à condition de prendre quelques précautions sur le système électrique équivalent utilisé ainsi que sur la fréquence de mesure [76].

Il est important de préciser ici, qu’une des limitations des mesures  $C(V)$  est le fait que le profil de concentration de dopants n’est obtenu que dans la zone de charge d’espace  $W$ . Or, la largeur de cette zone de charge d’espace va dépendre de la polarisation, mais surtout

de la concentration de dopants  $|N_D - N_A|$  (eq. 2.16). Plus le dopage de l'échantillon sera élevé, plus la largeur de la zone de charge d'espace  $W$  sera faible, pour un même tension de polarisation (fig. 2.20).

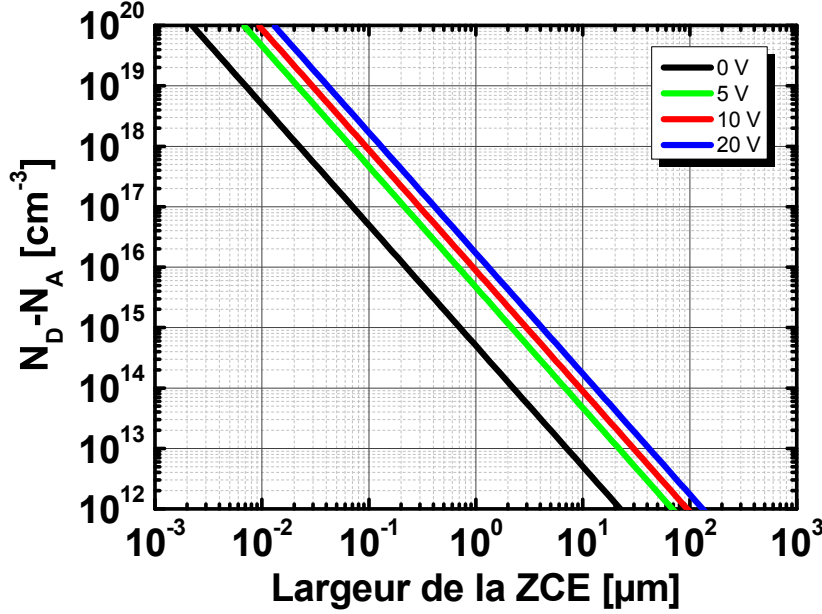


FIGURE 2.20 – Calcul de la largeur de la zone de charge d'espace  $W$  en fonction de la concentration de dopants  $N_D - N_A$  et pour 3 valeurs de tension de polarisation de la barrière Schottky. (calcul réalisé pour un potentiel de bande plate  $\phi_{bi} = 0.6 \text{ V}$ ).

Dans cette section, nous venons de voir qu'à partir d'un contact Schottky réalisé sur une surface de ZnO, on pouvait accéder au profil de concentration de dopants  $N_D - N_A = f(W)$ , sur une épaisseur  $W$  qui dépend de la concentration de dopants, en mesurant la variation de capacité de la barrière Schottky en fonction de la tension appliquée. Nous allons voir maintenant une autre méthode de mesure, basée cette fois sur l'utilisation de contacts ohmiques, qui va nous permettre d'accéder à la concentration de porteurs libres dans l'échantillon et son évolution en fonction de la température.

## 2.3 Effet Hall et résistivité

### 2.3.1 Principe de l'effet Hall

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. Lorsqu'un courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, il apparaît une tension, appelée tension de Hall, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. Cette expérience permis à Edwin Herbert Hall de déterminer le type des porteurs de charge dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. En effet, les porteurs de charge (électrons et trous) sont déviés de leur trajectoire dans le plan de manière différente par la force de Lorentz exercée par le champ magnétique (fig. 2.21a).

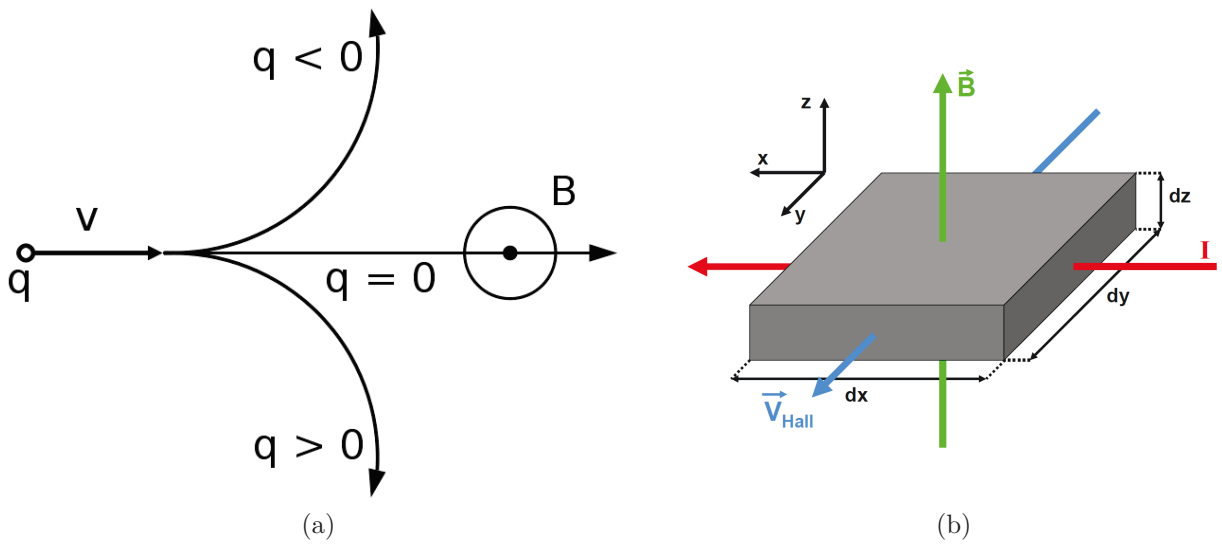


FIGURE 2.21 – (a) Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique. (b) Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif.

Pour effectuer la mesure, on fait donc circuler selon  $\vec{x}$  un courant électrique  $I_x$  dans l'échantillon que l'on place dans un champ magnétique  $\vec{B}$  (fig. 2.21b). A l'équilibre, le courant ne pouvant s'échapper dans la direction  $\vec{y}$ , la force induite par le champ électrique transversal  $\vec{E}_{Hall}$  et la force induite par le champ magnétique (force de Lorentz) doivent s'annuler. :

$$\vec{F}_{lorentz} = \vec{F}_{Hall} \quad (2.21)$$

soit,

$$q_e \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} = q_e \cdot \vec{E}_{Hall} \quad (2.22)$$

avec  $\vec{v}$  le vecteur vitesse de la particule. D'où,

$$\boxed{\vec{v} \wedge \vec{B} = \vec{E}_{Hall}} \quad (2.23)$$

On utilise un champs magnétique  $\vec{B}$  qui ne possède qu'une composante selon  $\vec{z}$ . Le produit vectoriel de  $\vec{v}$  et  $\vec{B}$  nous donne donc,



$$\vec{v} \wedge \vec{B} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = \vec{E}_{Hall} = \begin{pmatrix} v_y \cdot B_z \\ -v_x \cdot B_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Soit, en explicitant les composantes du champs électrique dans l'échantillon,

$$\vec{E}_{Hall} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{V_x}{dx} \\ \frac{V_{Hall}}{dy} \\ \frac{V_z}{dz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \\ 0 \end{pmatrix} \cdot B_z \quad (2.25)$$

En utilisant l'expression de la vitesse d'une particule de charge  $q$ ,  $\vec{J} = nq\vec{v}$ , on obtient,

$$\vec{E}_{Hall} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{V_x}{dx} \\ \frac{V_{Hall}}{dy} \\ \frac{V_z}{dz} \end{pmatrix} = \frac{1}{n \cdot q} \cdot \begin{pmatrix} J_y \\ -J_x \\ 0 \end{pmatrix} \cdot B_z \quad (2.26)$$

D'où on déduit la composante du champs électrique selon  $\vec{y}$  qui est liée à la tension de Hall,

$$E_y = \frac{V_{Hall}}{dy} = \frac{1}{n \cdot q} \cdot J_x \cdot B_z \quad (2.27)$$

On exprime alors la quantité  $K_{Hall}$ , appelée coefficient de Hall, qui s'exprime en fonction de la charge et de la densité des porteurs :

$$\boxed{K_{Hall} = \frac{E_y}{J_x \cdot B_z} = \frac{1}{n \cdot q} = \frac{\mu}{\sigma}} \quad (2.28)$$

De manière pratique, d'après l'expression 2.27, la tension de Hall s'exprime,

$$V_{Hall} = \frac{dy}{n \cdot q} \cdot J_x \cdot B_z \quad (2.29)$$

Soit en considérant, le courant  $I_x$ ,

$$V_{Hall} = \frac{dy}{n \cdot q} \cdot \frac{I_x}{dy \cdot dz} \cdot B_z = \frac{I_x \cdot B_z}{n \cdot q} \cdot \frac{1}{dz} \quad (2.30)$$

On obtient ainsi l'expression de la tension de Hall en fonction du courant injecté et du champ magnétique appliqué,

$$V_{Hall} = \frac{I_x \cdot B_z}{n_{\square} \cdot q} = K_{Hall} \cdot I_x \cdot B_z = R_{Hall} \cdot I_x \quad (2.31)$$

avec  $n_{\square}$  la densité surfacique de porteurs en  $[m^{-2}]$  et  $K_{Hall}$  en  $[\Omega \cdot T^{-1}]$  le coefficient de Hall ou  $R_{Hall}$  la résistance de Hall en  $[\Omega]$ . La constante de Hall nous renseigne donc sur la charge des porteurs (négatif pour les électrons et positif pour les trous), mais aussi sur leur concentration. Cependant, la mesure de la tension de Hall ne permet de mesurer que la densité surfacique de porteurs  $n_{\square}$ . Pour pouvoir obtenir la densité volumique de porteurs, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la section traversée par le courant. Ceci peut parfois être problématique lorsque le courant peut circuler par différents canaux de conduction. La surface, les interfaces ou les échantillons constitués d'un empilement de plusieurs

couches conductrices peuvent induire des canaux de conduction parallèles. La non homogénéité des échantillons peut aussi entraîner une non homogénéité du transport électrique et une surestimation de la section de l'échantillon traversée par le courant.

Il est important de préciser également, l'expression du coefficient de Hall  $K_H$  que nous venons de voir, n'est valable que si l'on considère un temps de relaxation  $\tau$  constant et identique pour tous les porteurs, quelque soit leur vitesse. Cela revient à négliger la dépendance en énergie des mécanismes de diffusion des porteurs. Dans le cas contraire il faut considérer une distribution et une valeur moyenne du temps de relaxation basée sur le modèle de Drude, qui repose sur une description purement classique du mouvement des électrons. On raisonne alors en terme de conductivité et de mobilité moyenne pour chaque type de porteur, tel que :

$$\mu = \frac{q_e \cdot \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (2.32)$$

On obtient alors une expression du coefficient de Hall,

$$K_{Hall} = \frac{r_{Hall}}{n \cdot q} \quad (2.33)$$

avec,  $r_{Hall}$  le facteur de Hall,

$$r_{Hall} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (2.34)$$

La valeur du facteur de Hall dépend des mécanismes de diffusion des porteurs que nous verrons dans la section 2.4.2 et du degré de dégénérescence de la bande d'énergie dans laquelle ils se déplacent. On peut montrer que  $r_{Hall}$  est généralement compris entre 1 et 2 [77]. En effet, lorsque la relaxation des porteurs est conditionnée par les interactions avec le réseau cristallin (phonons acoustiques), le facteur de Hall vaut  $r_{Hall} = 3 \cdot \pi / 8 \sim 1,18$ . Lorsqu'elle est par contre assurée par les collisions sur les impuretés ionisées, il vaut  $r_{Hall} = 315 \cdot \pi / 512 \sim 1,93$ . C'est pourquoi dans la pratique, l'utilisation d'un  $r_{Hall} = 1$  reste une approximation satisfaisante et quasiment systématiquement utilisée dans la littérature.

En raison de la dégénérescence de la bande de valence, il est important de noter également que cette approximation entraîne une erreur plus importante pour les trous que pour les électrons [77]. Par la suite, nous utiliserons également cette approximation  $r_{Hall} = 1$  dans l'ensemble de nos mesures d'effet Hall.

### 2.3.2 Mesure de densité de porteurs

Comme nous venons de le voir, en mesurant la tension de Hall, on remonte à une densité surfacique de porteurs à partir des valeurs du champ magnétique et du courant injecté dans l'échantillon :

$$V_{Hall} = \frac{I_x \cdot B_z}{n_{\square} \cdot q} = R_{Hall} \cdot I_x \cdot B_z \quad (2.35)$$

d'où,

$$n_{\square} = \frac{I_x \cdot B_z}{V_{Hall} \cdot q} \quad [cm^{-2}] \quad (2.36)$$

Dans la pratique, il peut apparaitre un offset sur la mesure de la tension de Hall, en raison par exemple d'une incertitude sur le positionnement des contacts :

$$V_{mesure} = V_{Hall} + V_{offset} \quad (2.37)$$

Si on admet que  $V_{offset} = R_{offset} \cdot I$ , on réalise alors 4 mesures différentes :

$$V_{mesure}(+I_x; +B_z) = +\frac{R_{Hall}}{dz} \cdot I_x \cdot B_z + R_{offset} \cdot I \quad (2.38)$$

$$V_{mesure}(+I_x; -B_z) = -\frac{R_{Hall}}{dz} \cdot I_x \cdot B_z + R_{offset} \cdot I \quad (2.39)$$

$$V_{mesure}(-I_x; +B_z) = -\frac{R_{Hall}}{dz} \cdot I_x \cdot B_z - R_{offset} \cdot I \quad (2.40)$$

$$V_{mesure}(-I_x; -B_z) = +\frac{R_{Hall}}{dz} \cdot I_x \cdot B_z - R_{offset} \cdot I \quad (2.41)$$

Ainsi, à partir de (2.38) – (2.39) – (2.40) + (2.41), on obtient une expression de la tension de Hall indépendante de la tension d'offset :

$$V_{Hall} = \frac{1}{4} \cdot [V_{mesure}(+I_x; +B_z) - V_{mesure}(+I_x; -B_z) - V_{mesure}(-I_x; +B_z) + V_{mesure}(-I_x; -B_z)] \quad (2.42)$$

Il existe principalement deux types de géométries pour effectuer les mesures d'effet Hall : la géométrie Van der Pauw, (fig. 2.22a) et la géométrie en barre de Hall (fig. 2.22b). L'ensemble des mesures devant être réalisées à partir de contacts ohmiques.

Dans la géométrie Van Der Pauw, la tension de Hall pourra être mesurée entre les contacts 2 et 4, lorsque le courant est injecté entre les contacts 1 et 3, ou entre les contacts 3 et 1 lorsque le courant est injecté entre les contacts 4 et 2.

Dans la géométrie en barre de Hall, la tension de Hall sera systématiquement mesurée entre les contacts 2 et 4 avec un courant injecté entre les contacts 1 et 2.

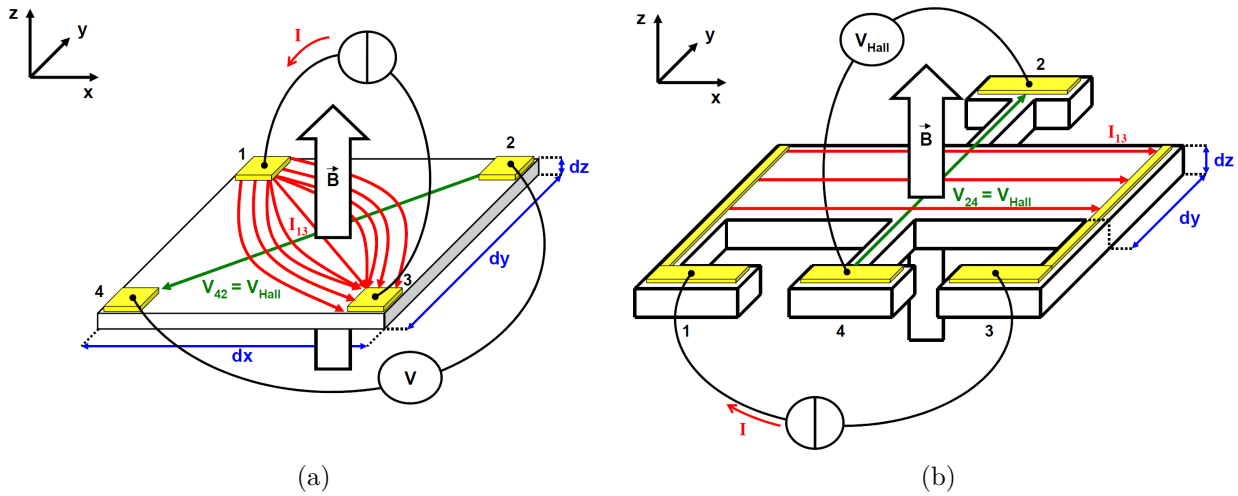


FIGURE 2.22 – Principales configurations utilisées pour les mesures d'effet Hall. a) Configuration Van Der Pauw. b) Configuration barre de Hall.

Les résultats d'effet Hall, présentés dans ce manuscrit, ont été exclusivement obtenus en utilisant la configuration Van der Pauw, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre. En effet, la géométrie Van der Pauw ne nécessite pas d'étape de gravure mais présente une résolution en tension inférieure, puisqu'elle est liée à la largeur des sondes de courant (la taille du plot de contact en géométrie Van der Pauw et largeur des pistes gravées en géométrie barre de Hall). De plus en géométrie Van der Pauw il faudra être vigilant à bien placer les contacts en périphérie de l'échantillon, tout en prenant soin de ne pas métalliser les flans [75, 78]. Un autre inconvénient de la configuration Van der Pauw, est sa plus grande sensibilité aux inhomogénéités éventuelles de l'échantillon, lié à la distance parcourue par les lignes de courant qui est de l'ordre des dimensions de l'échantillon (contacts en périphérie de l'échantillon). A l'inverse, en configuration barre de Hall, le courant ne circule que le long du motif qui a été gravée localement sur l'échantillon. Cette configuration en barre de Hall étant plus compliquée à mettre en œuvre que la configuration Van der Pauw, nous ne l'avons utilisé que de manière ponctuelle pour confirmer certains résultats obtenus en configuration Van der Pauw.

### 2.3.3 Mesures de résistivité

#### 2.3.3.1 Configuration Van Der Pauw

A partir de la géométrie Van Der Pauw que nous venons de voir, on peut également obtenir la résistivité de l'échantillon, à l'aide des quatre contacts. Une autre possibilité pouvant être également l'utilisation de 4 contacts colinéaires (section 2.3.3.3). On peut utiliser ici un échantillon de dimensions quelconques [79]. On définit alors une résistance dite « horizontale » :

$$R_{horizontale} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4} \quad (2.43)$$

avec,

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} = \frac{V_{43}}{I_{21}} \quad et \quad R_{34,12} = \frac{V_{12}}{I_{34}} = \frac{V_{21}}{I_{43}} \quad (2.44)$$

où,  $I_{12}$  est le courant appliqué entre les contacts 1 et 2 et  $V_{34}$  la tension mesurée entre les contacts 3 et 4. On définit de la même manière une résistance dite « verticale » :

$$R_{verticale} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{32,14} + R_{14,32}}{4} \quad (2.45)$$

avec,

$$R_{23,41} = \frac{V_{41}}{I_{23}} = \frac{V_{14}}{I_{32}} \quad et \quad R_{41,23} = \frac{V_{23}}{I_{41}} = \frac{V_{32}}{I_{14}} \quad (2.46)$$

On peut alors écrire d'après la formule de Van der Pauw que [79] :

$$\exp\left(-\pi \cdot \frac{R_{horizontale}}{\rho_{\square}}\right) + \exp\left(-\pi \cdot \frac{R_{verticale}}{\rho_{\square}}\right) = 1 \quad (2.47)$$

avec,

$$\rho_{\square} = \frac{\rho}{dz} \quad (2.48)$$

L'équation 2.47 peut s'écrire sous la forme,

$$\rho_{\square} = \frac{\rho}{dz} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{horizontale} + R_{verticale}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}}\right) \quad (2.49)$$

où  $f$  est une fonction, qui correspond à un facteur de correction géométrique qui doit satisfaire la relation, dite de Van der Pauw,

$$\cosh\left(\frac{x-1}{x+1} \cdot \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad (2.50)$$

avec  $x = \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}}$ . L'équation précédente possède une solution numérique, valable uniquement lorsque  $R_{horizontale}$  est du même ordre de grandeur que  $R_{verticale}$ , de la forme :

$$f(x) = 1 - \left(\frac{x-1}{x+1}\right)^2 \cdot \frac{\ln(2)}{2} - \left(\frac{x-1}{x+1}\right)^4 \cdot \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right) \quad (2.51)$$

Il faut préciser ici, que ce facteur de correction géométrique  $f$ , permet de corriger les mesures faites sur des échantillons de dimensions quelconques. Cependant, si l'échantillon n'est pas homogène, on peut obtenir un rapport  $x = \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}}$  qui n'est pas uniquement lié à la géométrie de l'échantillon. Dans la configuration Van der Pauw réalisée sur un échantillon carré on obtiendra alors une valeur de  $x$  différente de 1 qu'il faudra alors considérer avec précautions.

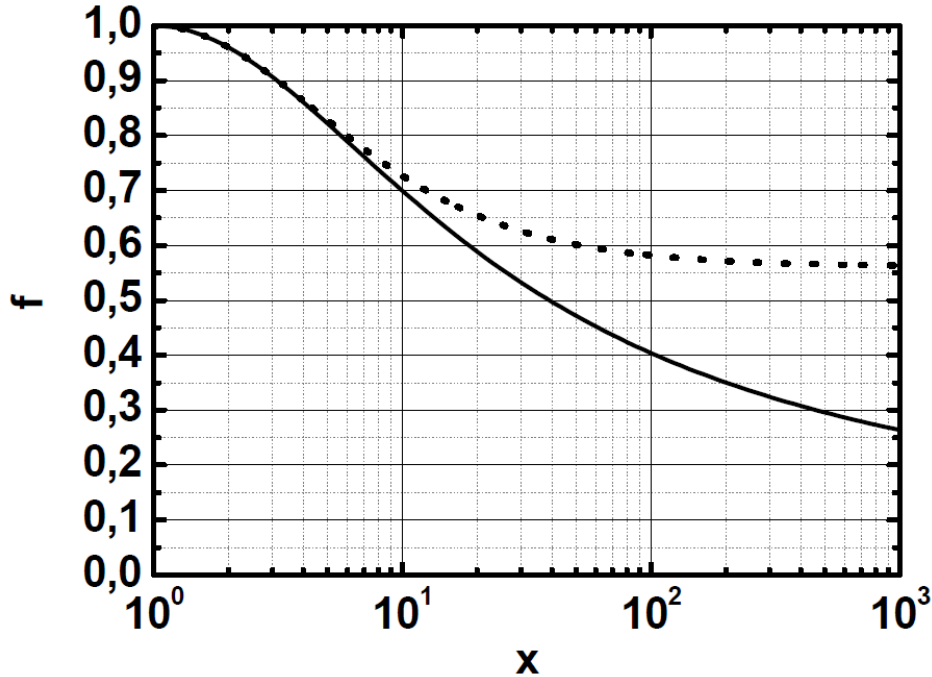


FIGURE 2.23 – Fonction de Van der Pauw  $f(x)$  avec  $x = \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}}$ . Solution exacte de la relation de Van der Pauw 2.50 obtenu à partir de la fonction « *fsolve* » de Scilab (ligne continue). Approximation numérique 2.51 valable pour les faibles valeurs de  $x$  (pointillés).

### 2.3.3.2 Configuration barre de Hall

A partir de la géométrie en barre de Hall que nous avons vu dans la section précédente, il est également possible de mesurer la résistivité de l'échantillon, mais il est nécessaire de rajouter au moins un contact (fig. 2.24b). On injecte le courant toujours entre les contacts 1 et 3 et on mesure la différence de potentiel entre les contacts 2 et 5 ou entre 2 et 6. On a alors,

$$V_{25} = R \cdot I_{13} \quad (2.52)$$

A partir de l'expression de la résistance  $R$  d'un fil de longueur  $L$ , de section  $S$  et de résistivité  $\rho$ ,

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (2.53)$$

D'où on déduit l'expression de la résistivité de l'échantillon,

$$\rho = \frac{dz \cdot dy}{dx} \cdot \frac{V_{25}}{I_{13}} \quad (2.54)$$

En pratique, l'épaisseur  $dz$  de l'échantillon n'est pas connue. On a alors accès uniquement à la « résistance carrée », ou « sheet resistivity »,

$$\rho_{\square} = \frac{dy}{dx} \cdot \frac{V_{25}}{I_{13}} \quad (2.55)$$

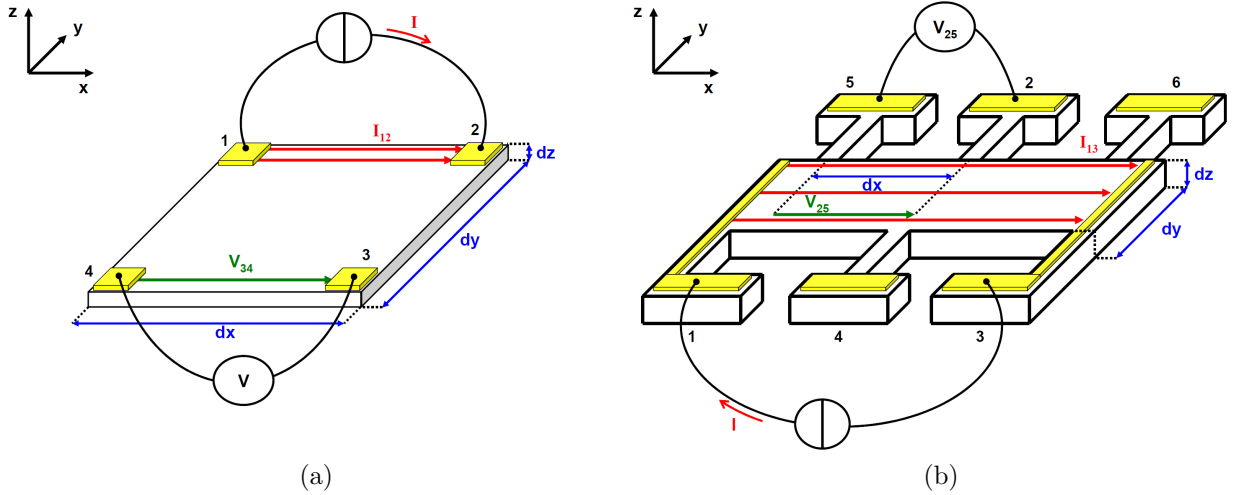


FIGURE 2.24 – Configuration de mesure de résistivité à partir des configurations de mesure d'effet Hall. a) Configuration Van Der Pauw. b) Configuration barre de Hall.

### 2.3.3.3 Résistivité 4 pointes colinéaires

#### 2.3.3.3.1 Expression générale

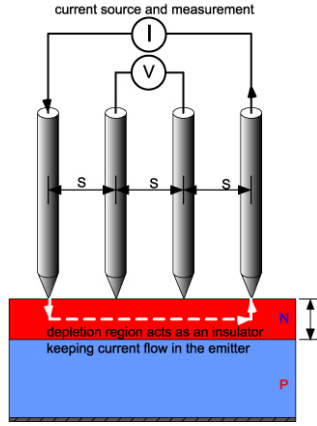


FIGURE 2.25 – Dispositif expérimental de mesure de résistivité avec 4 pointes colinéaires.

De manière générale, on peut exprimer la résistivité d'un échantillon mesurée à l'aide d'un dispositif à 4 pointes colinéaires espacées d'une distance  $s$  constante (fig. 2.25) par[80] :

$$\rho = 2\pi \times s \times F \times \frac{V}{I} = 2\pi \times s \times F \times R_{\square} \quad \Omega.cm \quad (2.56)$$

Avec  $F$  le facteur de correction géométrique tel que,

$$F = F_1 \times F_2 \times F_3... \quad (2.57)$$

Dans le facteur de correction géométrique  $F$ , on peut inclure différentes corrections, dimensions de l'échantillon, température, épaisseur, position des pointes sur l'échantillon, etc... Dans la suite du document, on ne considérera que le facteur correctif lié à l'épaisseur de l'échantillon, noté  $F_1$  et celui lié aux dimensions de l'échantillon, noté  $F_2$ , en prenant garde de placer les 4 pointes de mesure au centre de l'échantillon.

Dans le cas de mesures de couche sur substrat, il faut s'assurer que la couche soit bien isolée du substrat (couche  $n$  sur substrat  $p$ , couche  $p$  sur substrat  $n$ , ou couche conductrice sur substrat isolant en prenant garde aux canaux de conduction d'interface).

De plus dans notre cas on a,

$$s = \frac{1}{2\pi} \sim 0,16 \quad cm \quad (2.58)$$

Donc, la résistivité  $\rho$  est de la forme,

$$\rho = F \times \frac{V}{I} = F \times R_{\square} \quad (2.59)$$

Avec la résistance « carré »  $R_{\square}$  définit comme :

$$R_{\square} = \frac{V}{I} \quad (2.60)$$

### 2.3.3.3.2 Facteur correctif lié à l'épaisseur de l'échantillon : $F_1$

**2.3.3.3.2.1 Couche épaisse :  $t \sim s$**  Dans le cas où l'épaisseur de la couche et la distance entre les pointes est du même ordre de grandeur, le facteur de correction géométrique vaut (fig. 2.26) :

$$F_1 = \frac{\frac{t}{s}}{2 \ln \left( \frac{\sinh\left(\frac{t}{s}\right)}{\sinh\left(\frac{t}{2s}\right)} \right)} \quad (2.61)$$

On obtient une expression de la résistivité d'une couche épaisse de la forme :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln \left( \frac{\sinh\left(\frac{t}{s}\right)}{\sinh\left(\frac{t}{2s}\right)} \right)} \times t \times \frac{V}{I} \quad (2.62)$$

Soit avec  $s = \frac{1}{2\pi}$ ,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln \left( \frac{\sinh(2\pi \times t)}{\sinh(\pi \times t)} \right)} \times t \times \frac{V}{I}$$

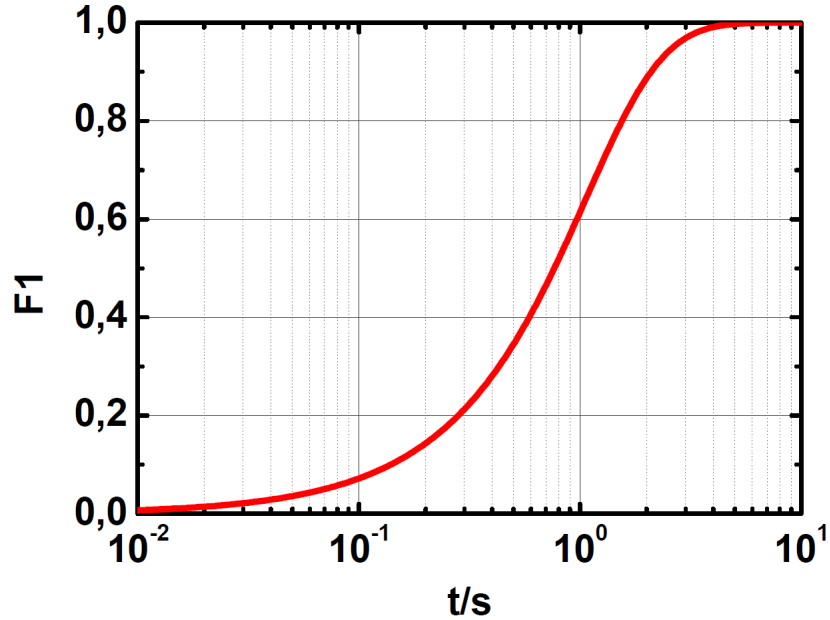


FIGURE 2.26 – Facteur correctif  $F_1$  lié à l'épaisseur de l'échantillon.

### 2.3.3.3.2.2 Couche mince : $t \ll s$

Dans le cas d'une couche mince, et en considérant  $\sinh(x) \sim x$  pour  $x \ll 1$  dans l'équation 2.62, on obtient un facteur de correction géométrique,

$$F_1 = \frac{\frac{t}{s}}{2 \ln(2)} \quad (2.63)$$



D'où l'expression de la résistivité d'une couche mince :

$$\boxed{\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times t \times \frac{V}{I} = 4,532 \times t \times \frac{V}{I}} \quad (2.64)$$

Toujours avec  $s = \frac{1}{2\pi}$ . En injectant un courant  $I = \frac{\pi}{\ln(2)} = 4,53$  mA, on obtient alors directement la valeur de la résistivité en multipliant la tension (en mV) par l'épaisseur de la couche (en cm) :

$$\rho = t \times V \quad [\Omega.cm] \quad (2.65)$$

#### 2.3.3.3.2.3 Échantillon massif : $t \gg s$

A partir de l'équation 2.62 et en considérant  $\frac{t}{s} \gg 1$ , on obtient un facteur de correction géométrique qui vaut ici,

$$F_1 = 1 \quad (2.66)$$

On peut ainsi exprimer la résistivité d'un échantillon massif,

$$\boxed{\rho = 2\pi \times s \times \frac{V}{I}} \quad (2.67)$$

Soit, toujours avec  $s = \frac{1}{2\pi}$  :

$$\rho = \frac{V}{I} \quad (2.68)$$

En injectant toujours un courant  $I = 1$  mA, on obtient la résistivité directement en lisant la tension (en mV) :

$$\rho = V \quad [\Omega.cm] \quad (2.69)$$

Si on a injecté 4,53 mA (valeur de courant pour une mesure sur couche mince), il suffit de diviser la tension (en mV) par 4,53 pour obtenir la résistivité :

$$\rho = \frac{V}{4,53} \quad [\Omega.cm] \quad (2.70)$$

#### 2.3.3.3.3 Facteur correctif lié aux dimensions de l'échantillon : $F_2$

##### 2.3.3.3.3.1 Substrat circulaire

Dans le cas d'un échantillon circulaire, de diamètre  $D$ , ou carré de coté  $D$ , on note le facteur de correction  $F_2$  lié aux dimensions de l'échantillon (fig. 2.27),

$$\boxed{F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{\left(\frac{D}{s}\right)^2 + 3}{\left(\frac{D}{s}\right)^2 - 3}\right)}} \quad (2.71)$$

Soit avec  $s = \frac{1}{2\pi}$ ,

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{(2\pi \times D)^2 + 3}{(2\pi \times D)^2 - 3}\right)} \quad (2.72)$$

### 2.3.3.3.2 Substrat rectangulaire

Dans le cas d'un échantillon rectangulaire de largeur  $a$  et de longueur  $b$ , on peut écrire le facteur de correction géométrique  $F_2$  lié aux dimensions de l'échantillon (fig. 2.27), en considérant  $b \gg s$  et  $b \geq a$  sous la forme[81],

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln\left(2\cosh\left(\frac{\pi s}{a}\right)\right)} \quad (2.73)$$

Soit, toujours avec  $s = \frac{1}{2\pi}$ ,

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln\left(2\cosh\left(\frac{1}{2a}\right)\right)} \quad (2.74)$$

### 2.3.3.3.3 Remarque

On peut voir sur la figure 2.27 qu'à partir d'un rapport  $D/s > 10$  (circulaire) et  $a/s > 40$  (rectangulaire), le facteur de correction géométrique lié aux dimensions de l'échantillon vaut quasiment 1. Dans notre cas avec une distance  $s$  entre deux points successives qui vaut environ  $\frac{1}{2\pi} \sim 0,16 \text{ cm}$ , le facteur de correction vaut 1 à partir d'une dimension d'échantillon d'environ  $6,4 \text{ cm}$  (rectangulaire) ou  $1,6 \text{ cm}$  (circulaire).

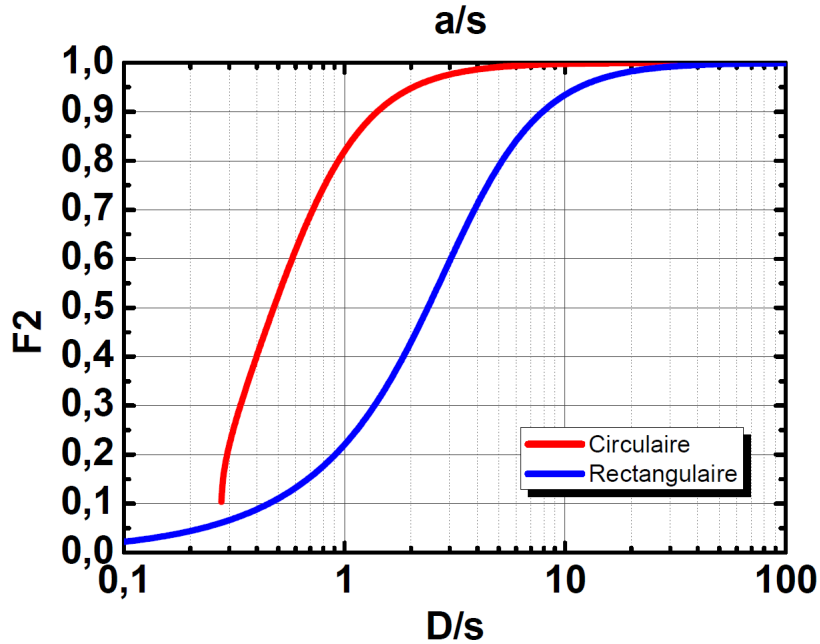


FIGURE 2.27 – Facteur de correction  $F_2$  en fonction du rapport  $D/s$ .

### 2.3.4 Détermination de la mobilité

Comme nous venons de le voir dans les deux sections précédentes, nous avons obtenu des valeurs de « résistance carrée »  $\rho_{\square}$  et de densité surfacique de porteurs  $n_{\square}$  à partir d'une même géométrie de contacts (Van der Pauw ou barre de Hall). Pour remonter à la densité volumique de porteurs  $n$  et à la résistivité  $\rho$ , il est nécessaire de connaître l'épaisseur de l'échantillon ou du canal de conduction. Cependant, à partir des valeurs obtenues, il est tout de même possible de calculer la mobilité des porteurs, indépendamment de l'épaisseur de l'échantillon :

$$\mu_n = \frac{1}{n \cdot q_e \cdot \rho} = \frac{r_{Hall}}{\mu_{Hall}} = \frac{1}{n_{\square} \cdot dz \cdot q_e \cdot \frac{R_{\square}}{dz}} = \frac{1}{n_{\square} \cdot q_e \cdot R_{\square}} = \frac{K_H}{R_{\square}} \quad (2.75)$$

Nous avons donc vu qu'à l'aide des mesures d'effet Hall et de résistivité, nous pouvons obtenir la densité de porteurs libres ainsi que leur mobilité. En effectuant ces mesures en faisant varier la température, nous allons voir dans la section suivante que nous pouvons obtenir des informations complémentaires importantes concernant les niveaux d'impuretés majoritaires présents dans les échantillons, comme leurs concentrations, leurs types ou leurs énergies.

## 2.4 Dynamique des porteurs

### 2.4.1 Densité de porteurs

#### 2.4.1.1 Cas général

Pour décrire l'évolution de la densité de porteurs libres mesurée par effet Hall en fonction de la température, on utilise l'équation de neutralité électrique ou « Charge Balance Equation » (CBE). On dénombre en fait le nombre de charges négatives, fixes (atomes accepteurs) et mobiles (électrons), qui doit être égal au nombre de charges positives, fixes (atomes donneurs) et mobiles (trous). Pour cela, on considère l'ensemble des niveaux accepteur et donneurs présents à l'intérieur de la bande interdite du semiconducteur. Pour les niveaux donneurs on a alors :

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad (2.76)$$

avec  $N_D$  la concentration totale de niveaux donneurs,  $N_D^0$  la concentration de niveaux donneurs neutres et  $N_D^+$  la concentration de niveaux donneurs ionisés. De la même manière, on a pour les niveaux accepteurs,

$$N_A = N_A^0 + N_A^- \quad (2.77)$$

On obtient alors l'expression générale de l'équation de neutralité en sommant l'ensemble des contributions :

$$\boxed{n + \sum_k (N_A^-)_k = p + \sum_k (N_D^+)_k} \quad (2.78)$$

Avec,  $n$  la concentration d'électrons dans la bande de conduction,  $p$  la concentration de trous dans la bande de valence,  $\sum_k N_{A_k}^-$  l'ensemble des niveaux d'impuretés ionisés négativement (accepteurs) et  $\sum_k N_{D_k}^+$  l'ensemble des niveaux d'impuretés ionisés positivement (donneurs). Dans le cas d'un échantillon de type  $n$ , on peut utiliser l'approximation  $n \gg p$ ,

$$n + \sum_k (N_A^-)_k = \sum_k (N_D^+)_k \quad (2.79)$$

Toujours dans le cas d'un matériau de type  $n$ , dans le sens  $N_D > N_A$ , on considère que les centres compensateurs  $N_A$  sont tous ionisés par désexcitation des électrons provenant des niveaux donneurs  $N_D$ . De plus, on considère que ces niveaux compensateurs sont suffisamment profonds pour ne pas pouvoir réémettre thermiquement les électrons ainsi capturés vers la bande de conduction (centres compensateurs). On pose alors  $\sum_k N_{A_k}^- = N_A = c^{ste}$ , d'où l'équation de neutralité simplifiée suivante :

$$n + N_A = \sum_k (N_D^+)_k \quad (2.80)$$

Ensuite, si l'on considère la probabilité d'occupation de  $N_D$  niveaux d'énergie  $E_D$ , on peut montrer que :

$$N_D^0 = \int N_D \cdot \delta(E - E_F) \cdot f_F(E) \cdot dE = N_D f_F(E_D) \quad (2.81)$$

avec  $N_D^0$  la concentration de niveaux neutres et  $f_F(E_D)$  la fonction de distribution énergétique de Fermi-Dirac pour les états localisés, comme les impuretés ou les défauts, telle que [77] :

$$f_F(E_D) = \frac{1}{1 + K_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.82)$$

avec  $K_D$  le facteur de dégénérescence lié au niveau considéré. La concentration de niveaux donneurs ionisés négativement  $N_D^+$  vaut alors :

$$N_D^+ = N_D - N_D^0 = N_D (1 - f_F(E_D)) \quad (2.83)$$

soit,

$$N_D^+ = N_D \left( 1 - \frac{1}{1 + K_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)} \right) \quad (2.84)$$

Enfin, on utilise la distribution de Boltzmann pour décrire la densité de porteurs libres dans la bande de conduction, telle que :

$$\boxed{n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.85)$$

avec,  $N_C = \frac{2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot m_n^* \cdot k_b)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot T^{\frac{3}{2}}$  la densité effective d'états dans la bande de conduction,  $E_C$  la position du minimum de la bande de conduction et  $E_F$  la position du niveau de Fermi. On définit également l'énergie « d'ionisation » ou de « transition de type donneur »  $E_D^d$

d'un niveau donneur de concentration  $N_D$  comme étant l'énergie nécessaire pour émettre un électron depuis le niveau  $E_D$  vers le bas de la bande de conduction  $E_C$ , soit :

$$E_D^d = E_C - E_D \quad (2.86)$$

On obtient alors l'expression de la concentration de niveaux donneurs ionisés :

$$N_D^+ = N_D \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{\phi_D}{n}} \right) = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{\phi_D}} \quad (2.87)$$

avec  $\phi_D = K_D N_C \exp\left(-\frac{E_D^d}{k_B T}\right)$ . Finalement, pour un échantillon de type  $n$ , on obtient l'expression de l'équation de neutralité :

$$\boxed{n + N_A = \sum_k \left( \frac{N_{Dk}}{1 + \frac{n}{\phi_{Dk}}} \right)} \quad (2.88)$$

avec  $\phi_{Dk} = K_{Dk} \cdot N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_{Dk}^d}{k_B \cdot T}\right)$ ,  $E_{Dk}^d = E_C - E_{Dk}$ . A partir de ce cas général, nous allons maintenant considérer quelques cas particuliers que nous utiliserons ensuite dans l'analyse de nos résultats d'effet Hall réalisés sur des échantillons de ZnO massif, et limités à la présence d'un nombre réduit de niveaux donneurs.

#### 2.4.1.2 Cas d'un seul niveau donneur

Dans un premier cas, nous allons tout d'abord considérer un modèle simple basé sur l'existence d'un seul niveau donneur  $N_D$ . Dans ce cas, l'équation 2.88 s'écrit :

$$\boxed{n + N_A = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{\phi_D}}} \quad (2.89)$$

avec  $N_D > N_A$ . L'équation 2.89 est en fait une équation du second degré, ou équation quadratique, dont la racine positive est :

$$\boxed{n = \frac{1}{2} (\phi_D + N_A) \left\{ \sqrt{1 + \frac{4\phi_D (N_D - N_A)}{(\phi_D + N_A)^2}} - 1 \right\}} \quad (2.90)$$

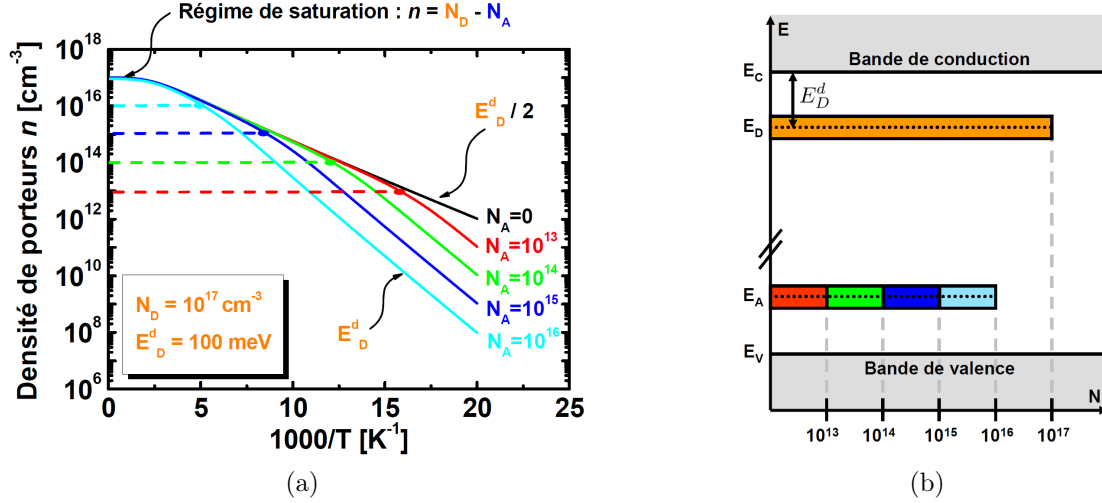


FIGURE 2.28 – Simulation d’un modèle à 1 donneur, avec  $N_D > N_A$ . (a) Évolution de la densité de porteur  $n$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] en fonction de  $1000/T$  [ $\text{K}^{-1}$ ], simulée à partir de l’équation 2.90 avec 1 niveau donneur de concentration  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d’énergie  $E_D^d = 100 \text{ meV}$  pour différentes valeurs de compensation  $N_A$  comprises entre 0 et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . (b) Schémas représentant l’énergie et la concentration en [ $\text{cm}^{-3}$ ] des niveaux utilisés dans l’équation de neutralité.

Sur la figure 2.28 est reportée la simulation de l’équation précédente pour différentes valeurs de compensation  $N_A$ . On peut remarquer sur cette figure que l’énergie d’ionisation du donneur est donnée par la pente de la courbe  $n = f(1000/T)$ . Cependant, la compensation  $N_A$  peut affecter la pente de cette courbe, et donc l’évaluation de l’énergie d’ionisation du donneur  $E_D^d$ . En effet, lorsque  $n < N_A$ , la courbe  $n = f(1000/T)$  présente une pente proportionnelle à  $E_D^d$ , alors que lorsque  $n > N_A$  elle évolue en  $\frac{E_D^d}{2}$ .

Ceci s’explique par l’évolution de la position du niveau de Fermi avec la température, représentée sur la figure 2.29 et calculée à partir des relations 2.85 et 2.90. On peut voir sur cette figure, qu’à basse température et en l’absence de compensation, le niveau de Fermi se trouve environ à  $\frac{E_D^d}{2}$  sous la bande de conduction. Par contre, dès que l’on introduit une compensation  $N_A$ , même relativement faible, le niveau de Fermi est localisé à basse température sur le niveau du donneur  $E_D$ .

En augmentant la température, le niveau de Fermi se rapproche progressivement de la position équivalente au cas sans compensation (courbe noire de la figure 2.29) jusqu’à une température où  $n \sim N_A$ . On a donc bien deux régimes d’ionisation distincts en fonction de la compensation, à savoir  $E_D^d$  lorsque  $n < N_A$  et  $\frac{E_D^d}{2}$  lorsque  $n > N_A$ . La compensation est donc un paramètre très important dans l’évaluation de l’énergie d’ionisation.

La compensation  $N_A$  va également jouer un rôle sur la concentration limite de porteurs libres à haute température (saturation). En effet, à haute température, comme nous avons considéré que les centres accepteurs à l’origine de la compensation ne peuvent pas émettre thermiquement l’électron qu’il ont capturé vers la bande de conduction, on obtient une concentration maximale de porteurs libres à haute température égale à  $N_D - N_A$  (fig. 2.28).

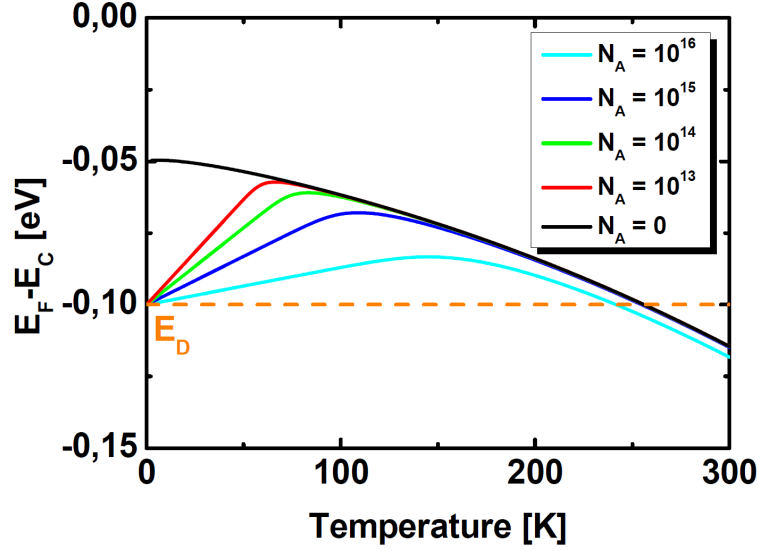


FIGURE 2.29 – Évolution en température de la position du niveau de Fermi  $E_C - E_F$  dans les 5 cas traités dans la figure 2.28, où l'on considère 1 niveau donneur de concentration  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'énergie  $E_D^d = 100 \text{ meV}$  pour différentes valeurs de compensation  $N_A \text{ [cm}^{-3}]$  :  $N_A = 0$  (noir),  $N_A = 10^{13}$  (rouge),  $N_A = 10^{14}$  (vert),  $N_A = 10^{15}$  (bleu) et  $N_A = 10^{16}$  (cyan).

#### 2.4.1.3 Cas de deux niveaux donneurs

Dans certains cas, que nous verrons par la suite de manière expérimentale (chap. 3), il est possible d'identifier différents régimes d'ionisation associés à différents niveaux d'impuretés.

On peut dans un premier cas étendre directement le modèle précédent à deux niveaux donneurs,  $N_{D_1}$  et  $N_{D_2}$ . L'équation de neutralité 2.88 devient alors :

$$n + N_A = \frac{N_{D_1}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_1}}} + \frac{N_{D_2}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_2}}} \quad (2.91)$$

avec  $N_{D_1} + N_{D_2} > N_A$  Cette équation est en fait une équation du troisième degré, ou équation cubique, que l'on peut écrire sous la forme :

$$a \times n^3 + b \times n^2 + c \times n + d = 0 \quad (2.92)$$

avec,

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = \phi_{D_1} + \phi_{D_2} + N_A \\ c = \phi_{D_1}\phi_{D_2} + N_A(\phi_{D_1} + \phi_{D_2}) - N_{D_1}\phi_{D_1} - N_{D_2}\phi_{D_2} \\ d = \phi_{D_1}\phi_{D_2} \cdot (N_A - N_{D_1} - N_{D_2}) \end{cases} \quad (2.93)$$

On peut montrer, à partir de la méthode de Cardan par exemple, qu'il existe une seule racine positive :

$$n = 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{a \cos\left(\frac{3q}{2p}\sqrt{-\frac{3}{p}}\right)}{3}\right) - \frac{b}{3a} \quad (2.94)$$

avec,

$$\begin{cases} p = \frac{c}{a} - \frac{b^2}{3a^2} \\ q = \frac{2b^3}{27a^3} + \frac{d}{a} - \frac{bc}{3a^2} \end{cases} \quad (2.95)$$

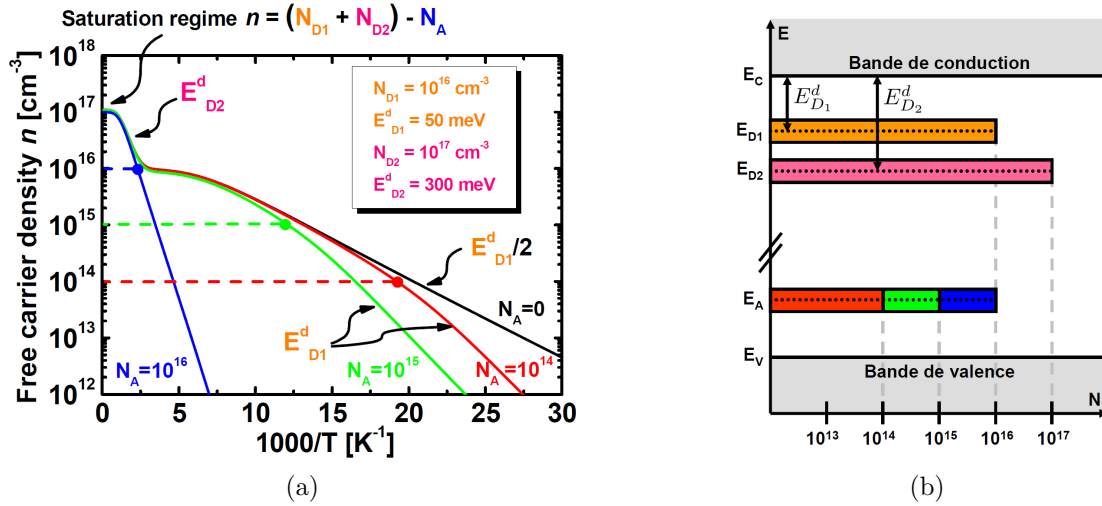


FIGURE 2.30 – Simulation d’un modèle à 2 donneurs, avec  $N_{D1} + N_{D2} > N_A$ . (a) Évolution de la densité de porteur  $n$  [cm<sup>-3</sup>] en fonction de  $1000/T$  [K<sup>-1</sup>], simulée à partir de l’équation 2.94 avec 2 niveaux de type donneur de concentration  $N_{D1} = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> et  $N_{D2} = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> et d’énergie  $E_{D1}^d = 50$  meV et  $E_{D2}^d = 300$  meV pour différentes valeurs de compensation  $N_A$  [cm<sup>-3</sup>]. (b) Schémas représentant l’énergie et la concentration en [cm<sup>-3</sup>] des niveaux utilisés dans l’équation de neutralité.

Sur la figure 2.30, est reportée la simulation de l’équation 2.94 dans le cas de 2 niveaux donneurs et pour différentes valeurs de compensation  $N_A$ . On peut remarquer sur cette figure, de la même manière que précédemment, que le régime d’ionisation du niveau le moins profond  $E_{D1}$  est affecté par la valeur de la compensation  $N_A$ . On observe un coude associé à un changement de pente autour de la valeur de la compensation lorsque  $n \sim N_A$ .

Par contre, la pente associée au niveau le plus profond  $E_{D2}$  n’est elle pas affectée par la compensation puisque l’ionisation de ce niveau apparait uniquement pour des températures où  $n > N_A$ .

On peut aussi noter qu’il est possible de n’observer l’ionisation que d’un seul niveau (celui du plus profond) lorsque la compensation est supérieure ou égale à la concentration du niveau le moins profond (courbe bleue de la figure 2.30).

On peut également obtenir une solution analytique dans le cas d’une équation de degré 3, ou équation quartique, correspondant à un modèle à 3 donneurs, dont la solution obtenue par la méthode de Ferrari est donnée dans l’annexe C.1.



#### 2.4.1.4 Cas d'un niveau donneur et d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction

Dans les exemples précédents, (sections 2.4.1.2 et 2.4.1.3 ainsi que dans l'annexe C.1), nous avons fait l'hypothèse, toujours dans le cadre d'un matériau de type  $n$ , que l'ensemble des niveaux accepteurs, responsables de la compensation, ne pouvaient pas réémettre thermiquement les électrons capturés par désexcitation des niveaux donneurs.

Cependant, cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée dans le cas d'un niveau accepteur très profond, proche du bas de la bande de conduction du semiconducteur. Nous verrons d'ailleurs dans la suite de ce manuscrit la présence, dans des échantillons de ZnO massifs, de ce type de niveaux accepteurs, qui peuvent émettre un électron dans la bande de conduction (chap. 3).

Dans ce cas, il faut considérer que ces niveaux accepteurs profonds, possèdent également une énergie d'ionisation, correspondant à l'énergie nécessaire pour qu'ils puissent réémettre leurs électrons vers la bande de conduction. On parle de « transition de type donneur » (émission d'un électron vers la bande de conduction) à partir d'un niveau accepteur qui correspond une transition  $-/0$  de l'état de charge de l'accepteur suivant la réaction :



On doit alors considérer 2 types d'accepteurs :

- Les accepteurs « shallow »  $N_{SA}$ , proches du sommet de la bandes de valence, ou du moins suffisamment éloignés du bas de la bande de conduction pour ne pas être thermiquement ionisables. Ces accepteurs vont donc uniquement se comporter comme des centres compensateurs de la même manière que dans les sections précédentes. Ces niveaux sont tous ionisés à basse température par désexcitation des électrons provenant des niveaux donneurs et ils ne peuvent pas réémettre leur électron vers la bande de conduction par agitation thermique. Comme dans les exemples précédents, on a donc  $\sum N_{SA}^- = N_A = c^{ste}$ .
- Les accepteurs « deep »  $N_{DA}$ , proches du bas de la bande de conduction. Ces niveaux accepteurs vont également être ionisés par les électrons provenant des niveaux donneurs, mais vont pouvoir réémettre thermiquement ces électrons vers la bande de conduction. La concentration d'accepteurs chargés négativement  $N_{DA}^-$  va donc varier avec la température et ne peut plus être considérée comme une constante.

L'équation de neutralité 2.79 s'écrit alors :

$$n + N_A + \sum_k (N_{DA}^-)_k = \sum_k (N_D^+)_k \quad (2.97)$$

De la même manière que dans la section 2.4.1.1, on considère la probabilité d'occupation de  $N_{DA}$  niveaux d'énergie  $E_{DA}$ , telle que :

$$N_{DA}^- = N_{DA} f_F(E_{DA}) \quad (2.98)$$

avec  $N_{DA}^-$  la concentration de niveaux accepteurs proches du minimum de la bande de conduction chargés négativement et  $f_F(E_{DA})$  la fonction de distribution énergétique pour ces états localisés [77] :

$$f_F(E_{DA}) = \frac{1}{1 + K_{DA} \exp\left(\frac{E_{DA} - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.99)$$

On peut alors écrire que :

$$N_{DA}^- = N_{AC} \frac{1}{1 + K_{DA} \exp\left(\frac{E_{DA} - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.100)$$

On définit ensuite l'énergie de transition « donneur »  $E_{DA}^d$  comme étant l'énergie nécessaire pour émettre un électron du niveau  $E_{DA}$ , de concentration  $N_{DA}$ , vers le bas de la bande de conduction d'énergie  $E_C$  :

$$E_{DA}^d = E_C - E_{DA} \quad (2.101)$$

Exactement comme dans la section 2.4.1.1, en utilisant la distribution de Boltzmann pour décrire la densité de porteurs libres dans la bande de conduction, on obtient l'expression de la concentration de niveaux accepteurs proches de la bande de conduction et chargés négativement :

$$N_{DA}^- = \frac{N_{DA}}{1 + \frac{\phi_{DA}^d}{n}} \quad (2.102)$$

avec  $\phi_{DA} = K_{DA} N_C \exp\left(-\frac{E_{DA}^d}{k_B T}\right)$ . On peut alors écrire l'expression générale de l'équation de neutralité en tenant compte de la contribution d'accepteurs proches de la bande de conduction :

$$\boxed{n + N_A + \sum_k \left( \frac{N_{DA_k}}{1 + \frac{\phi_{AD_k}}{n}} \right) = p + \sum_k \left( \frac{N_{D_k}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_k}}} \right)} \quad (2.103)$$

Pour un échantillon de type  $n$ , tel que  $n \gg p$  et possédant un niveau donneur  $N_D$ , un niveau accepteur proche du minimum de la bande de conduction  $N_{AC}$  et une compensation  $N_A$ , on obtient l'expression de l'équation de neutralité :

$$\boxed{n + N_A + \frac{N_{DA}}{1 + \frac{\phi_{DA}}{n}} = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{\phi_D}}} \quad (2.104)$$

Cette équation est en fait une équation du troisième degré, ou équation cubique, que l'on peut écrire sous la forme :

$$a \times n^3 + b \times n^2 + c \times n + d = 0 \quad (2.105)$$

avec,

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = \phi_D + \phi_{DA} + N_A + N_{DA} \\ c = \phi_D \phi_{DA} + N_A (\phi_D + \phi_{DA}) + \phi_D (N_{DA} - N_D) \\ d = \phi_D \phi_{DA} (N_A - N_D) \end{cases} \quad (2.106)$$

De la même manière que dans la section 2.4.1.3, on peut montrer que cette équation 2.105 possède une seule racine positive :

$$n = 2 \cdot \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \left( \frac{a \cos \left( \frac{3q}{2p} \sqrt{-\frac{3}{p}} \right)}{3} \right) - \frac{b}{3a} \quad (2.107)$$

toujours avec,

$$\begin{cases} p = \frac{c}{a} - \frac{b^2}{3a^2} \\ q = \frac{2b^3}{27a^3} + \frac{d}{a} - \frac{b \cdot c}{3a^2} \end{cases} \quad (2.108)$$

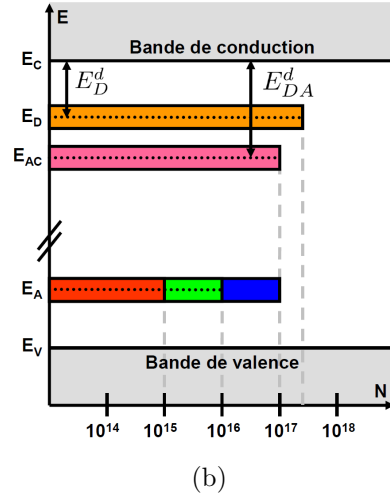
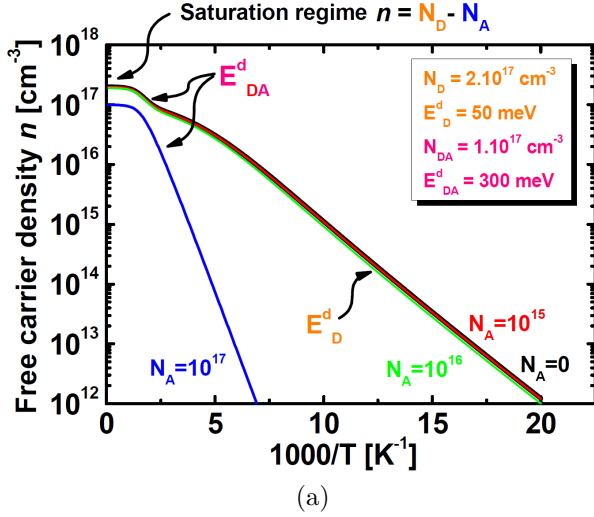


FIGURE 2.31 – (a) Évolution de la densité de porteur  $n$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] en fonction de  $1000/T$  [ $\text{K}^{-1}$ ], simulée à partir de l'équation 2.107 avec 1 niveau donneur  $N_D = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  d'énergie d'ionisation  $E_D^d = 50 \text{ meV}$  et 1 niveau accepteur profond de concentrations  $N_{DA} = 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  d'énergie de transition donneur  $E_{DA}^d = 300 \text{ meV}$  pour différentes valeurs de compensation  $N_A$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] avec  $N_D > N_A$ . (b) Schémas représentant l'énergie et la concentration en [ $\text{cm}^{-3}$ ] des niveaux utilisés dans l'équation de neutralité.

Sur la figure 2.31, est reportée la simulation de l'équation 2.107 pour différentes valeurs de compensation  $N_A$ . On peut observer sur cette figure, qu'il existe bien un régime « d'ionisation »  $E_{DA}^d$  de l'accepteur proche du bas de la bande de conduction qui émet thermiquement un électron dans la bande de conduction.

De la même manière que précédemment, il est possible de n'observer l'ionisation que du niveau  $N_{DA}$ , lorsque le niveau de compensation est suffisant pour vider complètement le niveau donneur  $N_D$  en électrons.

On peut également remarquer, contrairement aux cas précédents comportant uniquement des accepteurs  $N_A$  non « ionisables » thermiquement, que la valeur de la compensation  $N_A$  n'affecte pas la pente de la courbe, quelque soient les valeurs de  $N_A$ .

Ceci est dû au fait que la concentration d'accepteurs proches de la bande de conduction  $N_{DA}$  utilisée ici est relativement importante. On est donc quasiment toujours dans un régime où la concentration de porteurs libres est inférieure à la compensation  $n < N_A + N_{DA}$ .

On peut également obtenir une solution analytique dans le cas d'un modèle à 2 niveaux donneurs et 1 niveau accepteur proche de la bande conduction, ou encore d'un modèle à 1

donneur et 2 niveaux donneurs proches de la bande de conduction (équations de degré 3), dont les solutions obtenues par la méthode de Ferrari sont données dans les annexes C.3 et C.2.

Nous venons de voir dans cette section portant sur l'ajustement de l'évolution de la concentration de porteurs libres en fonction de la température mesurée par effet Hall, qu'il n'est pas forcément possible de connaître le type (donneur ou accepteur) des niveaux d'impuretés majoritaires, même s'ils sont à l'origine de l'émission d'un électron dans la bande de conduction.

Nous avons vu également que la compensation  $N_A$  joue un rôle très important sur l'estimation de l'énergie d'ionisation de chacun des niveaux. Or, nous allons voir maintenant qu'il est possible d'accéder à cette valeur de compensation  $N_A$ , et donc à la concentration de maximale de porteurs libres (à la saturation), en considérant les mécanismes de diffusion des porteurs libres qui limitent leur mobilité en fonction de la température.

## 2.4.2 Mobilité des porteurs

### 2.4.2.1 Diffusion des porteurs : principe du temps de relaxation

On cherche ici à décrire le temps de relaxation  $\tau$  des porteurs, c'est à dire l'intervalle de temps qui s'écoule entre deux collisions lors du parcours d'un porteur libre.

Les mécanismes de diffusion des porteurs libres dans les semiconducteurs peuvent être classés en 3 principales catégories (fig. 2.32) :

- les phonons du réseau cristallin (processus de diffusion intrinsèque)
- Les imperfections du réseau cristallin (processus de diffusion extrinsèque)
- Interaction porteurs-porteurs (à fort dopage et pas considéré dans ce manuscrit)

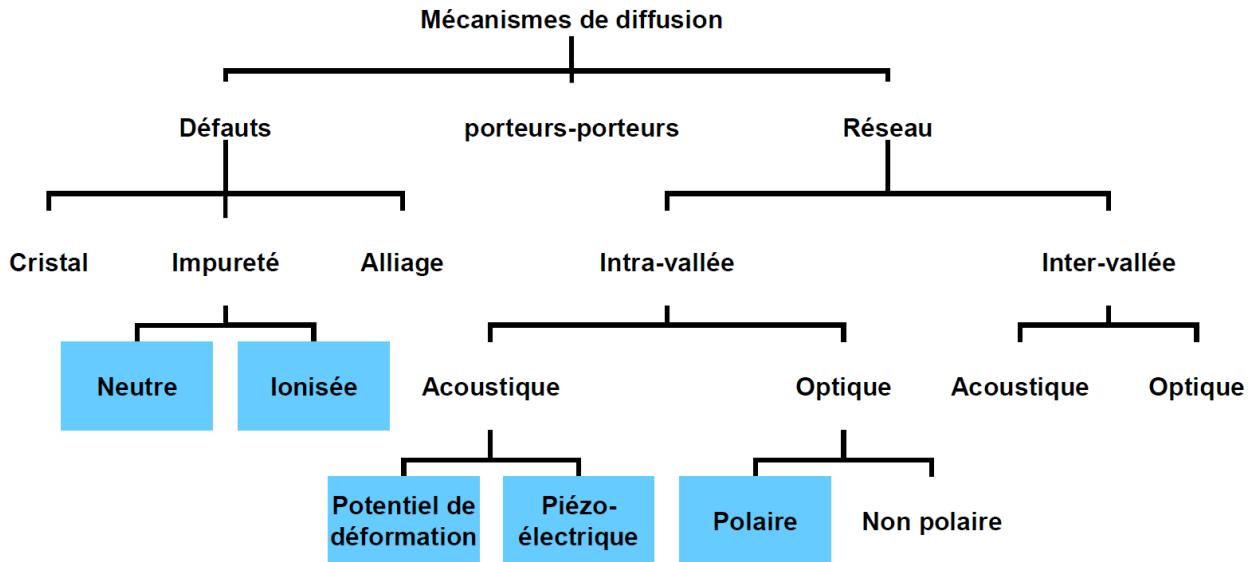


FIGURE 2.32 – Liste des différents mécanismes de diffusion des porteurs de charges libres dans les semiconducteurs. Mécanismes prépondérants dans le cas du ZnO (bleu).

Dans notre étude, nous avons considéré les mécanismes de diffusion prépondérants pour décrire l'évolution expérimentale de la mobilité en fonction de la température obtenue par les mesures d'effet Hall et de résistivité.

Les simulations ont été réalisées à l'aide d'un programme « Matlab » développé par J. Pernot dans le cadre de sa thèse<sup>2</sup> et qui intègre ces processus de diffusion qui limitent la mobilité des porteurs dans la ZnO, à savoir :

- Processus intrinsèques (**lat**)
  - Diffusion par les phonons acoustiques : potentiel de déformation acoustique (**dp**)
  - Diffusion par les phonons acoustiques : potentiel piézoélectrique (**pz**)
  - Diffusion par les phonons optiques polaires (**pop**)
- Processus extrinsèques (**imp**)
  - Diffusion par les impuretés ionisées (**ii**)
  - Diffusion par les impuretés neutres (**ni**)

Les expressions des temps de relaxation correspondant à chacun des processus de diffusion, que nous allons voir maintenant, sont extraites des articles de J. Pernot et al [82] et X. Yang et al. [5] ainsi que des ouvrages de D. C. Look [77] et de M. Lunstrom [83].

#### 2.4.2.2 Règle de Mathiesen

Nous venons de voir que le mouvement d'un porteur libre dans une bande d'énergie va dépendre de multiples processus de diffusion. On décrit le mouvement global d'un porteur répondant à l'ensemble de ces processus de diffusion en définissant un taux de relaxation  $\tau_i$  correspondant à chacun des processus de diffusion.

Si l'ensemble des  $i$  mécanismes de diffusion sont simultanés, on peut écrire le temps de relaxation total à l'aide de la règle de « Mathiessen » :

$$\tau_{total}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (2.109)$$

où  $\tau_i$  est le temps de relaxation pour un processus de diffusion donné. A partir du temps de relaxation on peut ensuite calculer la mobilité des porteurs à partir de la relation :

$$\mu = \frac{q_e \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (2.110)$$

avec  $\langle \tau \rangle$  le temps de relaxation moyen qui peut s'exprimer, en utilisant la distribution de Boltzmann dans le cas d'un échantillon de type  $n$  faiblement dopé, sous la forme [77] :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(E) E^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \quad (2.111)$$

#### 2.4.2.3 Processus de diffusion intrinsèques

---

2. Thèse de l'université de Montpellier réalisée par Julien Pernot intitulée « Propriétés électriques et optiques du 4H-SiC dopé azote. Application : capteur à effet Hall pour les hautes températures » et soutenue publiquement le 10 décembre 2001.

Mécanismes Intrinsèques (lat)						
Processus	Dépendance		Paramètres intrinsèques			
	$\tau$	$\mu$	Symbole	Nom	Valeur	Unité
(dp)	$E^{-\frac{1}{2}}$	$T^{-\frac{3}{2}}$	$\rho$	Densité	5605	$Kg.m^{-3}$
			$v_{\parallel}$	Vitesse longitudinale du son	6048	$m.s^{-1}$
			$E_1$	Potentiel de déformation acoustique	3.8	$eV$
			$m_n^*$	Masse effective de l'électron	$0.29 \times m_0$	$Kg$
			$\varepsilon_{sc}$	Constante diélectrique statique	$7.8 \times \varepsilon_0$	$F.m^{-1}$
(pz)	$E^{\frac{1}{2}}$	$T^{-\frac{1}{2}}$	$P_{\perp}$	Coefficient piézoélectrique	0.25	$SU$
			$m_n^*$	Masse effective de l'électron	$0.29 \times m_0$	$Kg$
			$\varepsilon_{sc}$	Constante diélectrique statique	$7.8 \times \varepsilon_0$	$F.m^{-1}$
(pop)	-	-	$E_{op}$	Énergie du phonon optique	65	$meV$
			$m_n^*$	Masse effective de l'électron	$0.29 \times m_0$	$Kg$
			$\varepsilon_{sc}$	Constante diélectrique statique	$7.8 \times \varepsilon_0$	$F.m^{-1}$
			$\varepsilon_{\infty}$	Constante diélectrique haute fréquence	$3.7 \times \varepsilon_0$	$F.m^{-1}$

TABLE 2.4 – Mécanismes de diffusion intrinsèques prépondérants dans le ZnO et paramètres associés affectant la mobilité des porteurs.

#### 2.4.2.3.1 Diffusion par les phonons acoustiques : potentiel de déformation acoustique (dp)

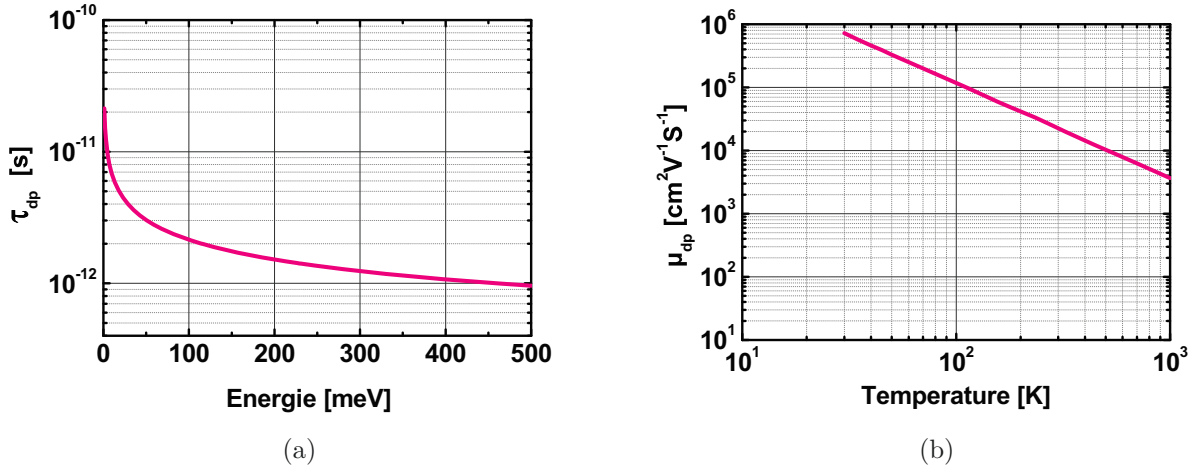


FIGURE 2.33 – Simulation de la dépendance en énergie du temps de relaxation  $\tau_{dp}(E)$  (a) et de la dépendance en température de la mobilité  $\mu_{dp}(T)$  (b) associés au potentiel de déformation acoustique.

Le temps de relaxation lié à la diffusion des porteurs libres par les phonons acoustiques est décrit par le potentiel de déformation acoustique  $E_1$  (tab. 2.4). Les modes de vibrations acoustiques du réseau cristallin introduisent un mouvement des atomes du réseau qui peuvent changer localement la structure de bande du semiconducteur et donc affecter les états propres des électrons dans la bande de conduction.

Le temps de relaxation d'un électron libre résultant de la diffusion par le potentiel de déformation acoustique est de la forme [77, 82] :

$$\tau_{ac}(E) = \frac{\pi \hbar^4 \rho v_{\parallel}^2}{\sqrt{2} (m_n^*)^{\frac{3}{2}} E_1^2 k_B T} E^{-\frac{1}{2}} \quad (2.112)$$

avec  $\rho$  la densité du cristal,  $v_{\parallel}$  la vitesse longitudinale de propagation du son. D'après la relation 2.110, on en déduit l'expression de la mobilité correspondante :

$$\mu_{ac}(T) = \frac{2\sqrt{2}\pi^{\frac{1}{2}} \hbar^4 \rho v_{\parallel}^2 q_e}{3E_1^2 (m_n^*)^{\frac{5}{2}} (k_B)^{\frac{3}{2}}} T^{-\frac{3}{2}} \quad (2.113)$$

L'évolution du temps de relaxation lié au potentiel de déformation acoustique  $\tau_{dp}(E)$  en fonction de l'énergie cinétique de l'électron dans la bande de conduction ainsi que celle de la mobilité  $\mu_{dp}(T)$  en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.33a et 2.33b.

Il est important de noter ici la dépendance du temps de relaxation  $\tau_{dp}$  avec l'énergie de l'électron en  $E^{-\frac{1}{2}}$  (fig. 2.33a). Les électrons de faible énergie seront donc diffusés moins souvent que ceux de haute énergie. On peut remarquer également la forte dépendance de la mobilité  $\mu_{dp}$  avec la température en  $T^{-\frac{3}{2}}$  (fig. 2.33b).

La mobilité globale des électrons sera donc limitée par le potentiel de déformation acoustique, essentiellement à haute température, mais elle est en réalité masquée par la diffusion liée au potentiel de déformation piézoélectrique que nous allons voir maintenant.

#### 2.4.2.3.2 Diffusion par les phonons acoustiques : potentiel piézoélectrique (pz)

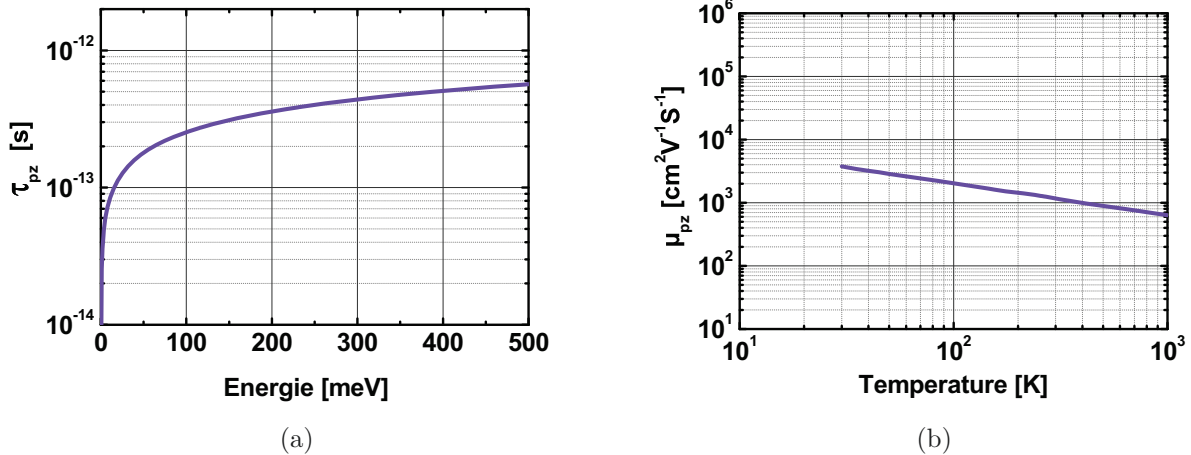


FIGURE 2.34 – Simulation de la dépendance en énergie du temps de relaxation  $\tau_{pz}(E)$  (a) et de la dépendance en température de la mobilité  $\mu_{pz}(T)$  (b) associés au potentiel piézoélectrique.

Le paramètre intrinsèque important ici est le facteur de piézoélectricité  $P_{\perp}$  (tab. 2.4) qui dépend de la répartition spatiale des charges entre les éléments constitutifs du réseau cristallin.

Dans les cas des semiconducteurs dont la structure cristalline est non centro-symétrique, le déplacement des atomes engendrés par les modes de vibrations acoustiques que nous venons de voir précédemment, peut également entraîner une modification de la distribution de charges autour de chacun des atomes du réseau.

En effet, les atome de zinc et d'oxygène ne possède pas la même distribution de charge autour de leur noyau. Les vibrations du réseau cristallin peuvent provoquer un écartement ou un rapprochement des atomes qui va induire un champs électrique local qui va interagir avec le champs électrique de l'électron libre à la manière d'un dipôle.

La diffusion des porteurs liée au potentiel de déformation piézoélectrique va donc être plus importante dans les semiconducteurs II-VI (ZnSe, ZnS) [84] que dans les semiconducteur III-V (AlN, GaN) [85] ou que dans les semiconducteurs IV (SiC) [86].

Le ZnO étant un semiconducteur II-VI fortement polaire, la mobilité des porteurs va donc être fortement limitée par ce processus de diffusion.

Le temps de relaxation lié à au processus de diffusion par le potentiel piézoélectrique peut s'écrire sous la forme [5, 77] :

$$\tau_{pe}(E) = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^2\epsilon_{sc}}{q_e^2 P_{\perp}^2 (m_n^*)^{\frac{1}{2}} k_B T} E^{\frac{1}{2}} \quad (2.114)$$

Avec  $P_{\perp} = \left( \frac{h_{pz}^2}{\rho v_{\parallel}^2 \epsilon_{sc}} \right)^{\frac{1}{2}}$  le coefficient de couplage piézoélectrique fonction de la constante piézoélectrique  $h_{pz}$ . D'où la mobilité correspondante :

$$\mu_{pe}(T) = \frac{16\sqrt{2}\pi\hbar^2\epsilon_{sc}}{3q_e P_{\perp}^2 (m_n^*)^{\frac{3}{2}} (k_B)^{\frac{1}{2}}} T^{-\frac{1}{2}} \quad (2.115)$$

L'évolution du temps de relaxation lié au potentiel piézoélectrique  $\tau_{pz}(E)$  en fonction de l'énergie de l'électron ainsi que celle de la mobilité de l'électron  $\mu_{pz}(T)$  en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.34a et 2.34b.

On peut remarquer ici la dépendance du temps de relaxation  $\tau_{pz}$  lié au potentiel piézoélectrique avec l'énergie de l'électron en  $E^{\frac{1}{2}}$  (fig. 2.34a).

A l'inverse du cas précédent du potentiel de déformation acoustique, ce sont surtout les électrons de faible énergie qui seront diffusés le plus fréquemment.

On peut également noter la dépendance limitée de la mobilité  $\mu_{pz}$  avec la température en  $T^{-\frac{1}{2}}$  (fig. 2.34b). La mobilité sera donc limitée de manière légèrement plus importante à haute température.

#### 2.4.2.3.3 Diffusion par les phonons optiques : polaires (pop)

Dans le cas des processus de diffusion liés au phonons optiques, la diffusion par les phonons optiques polaires est prépondérante devant celle des phonons otiques non polaires. On considèrera donc ici uniquement ce processus de diffusion (fig. 2.32).

Dans les matériaux polaires, comme le ZnO, des vibrations longitudinales (branche optique) d'atomes de charges opposées induisent un champ électrique macroscopique ressenti par les électrons libres (interaction polaire). Pour décrire quantitativement cette interaction, on utilise ici l'énergie du phonon optique  $E_{op}$  ainsi que la constante diélectrique haute fréquence  $\epsilon_{\infty}$  (tab. 2.4).



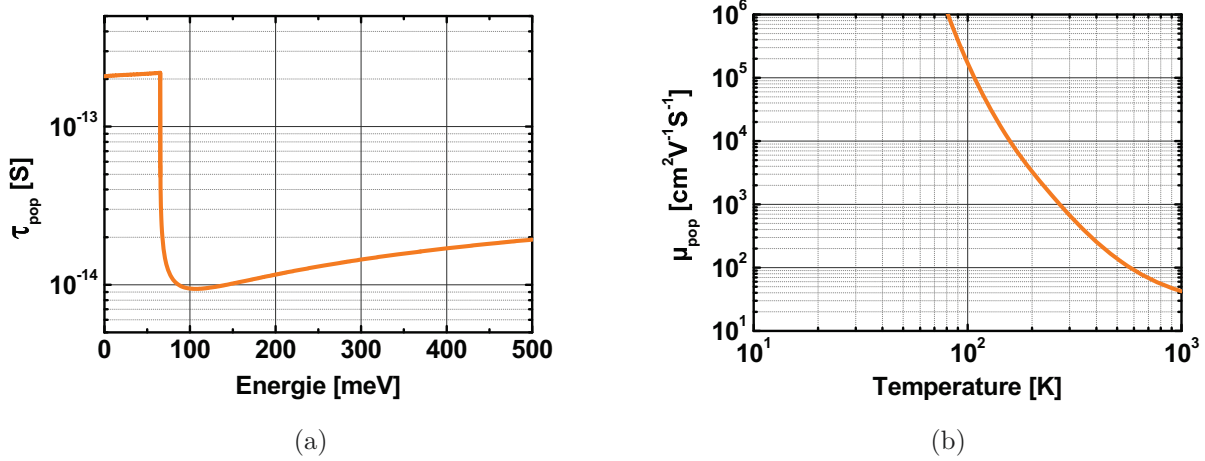


FIGURE 2.35 – Simulation de la dépendance en énergie du temps de relaxation  $\tau_{pop}(E)$  (a) et de la dépendance en température de la mobilité  $\mu_{pop}(T)$  (b) associés à l'interaction avec les phonons optiques polaires.

Ce processus de diffusion est un processus inélastique, mais nous avons utilisé la procédure développée par J.-L. Farvacque qui permet d'utiliser une approche élastique, moyennant quelques corrections, pour décrire la diffusion associée aux phonons polaires optiques [87]. Cette procédure n'est cependant valable que lorsque la température est inférieure à la température de Debye associée à l'énergie du phonon optique ( $\sim 750K$ ), ce qui est notre cas ici.

Le temps de relaxation lié au processus de diffusion par les phonons optiques polaires est décrit par la relation [82] :

$$\frac{1}{\tau_{pop}(E)} = \frac{q_e^2 \omega_{op}}{4\pi \epsilon_p \hbar \sqrt{\frac{2E}{m_n}}} \left( N(\omega_{op}) \sqrt{1 + \frac{\hbar \omega_{op}}{E}} + (N(\omega_{op}) + 1) \sqrt{1 - \frac{\hbar \omega_{op}}{E}} \right) + \frac{\hbar \omega_{op}}{E} \left( -N(\omega_{op}) \sqrt{\sinh^{-1}\left(\frac{E}{\hbar \omega_{op}}\right)} + (N(\omega_{op}) + 1) \sqrt{\sinh^{-1}\left(\frac{E}{\hbar \omega_{op}} - 1\right)} \right) \quad (2.116)$$

avec  $\frac{1}{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_{sc}}$  et  $\epsilon_\infty$  la permittivité diélectrique haute fréquence,  $\hbar \omega_{op}$  l'énergie du phonon optique et  $N(\omega_{op}) = 1 / \left( \exp\left(\frac{\hbar \omega_{op}}{k_B T}\right) - 1 \right)$  la distribution de Planck du phonon optique. Le terme  $N(\omega_{op}) + 1$  correspond à l'émission du phonon optique et est nul lorsque l'énergie cinétique  $E$  de l'électron est inférieure à celle du phonon  $\hbar \omega_{op}$ .

L'évolution du temps de relaxation lié à la diffusion par les phonons optiques polaires  $\tau_{pop}(E)$  en fonction de l'énergie de l'électron ainsi que celle de la mobilité de l'électron  $\mu_{pop}(T)$  en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.35a et 2.35b.

Le temps de relaxation  $\tau_{pop}$ , lié à l'interaction des électrons avec les phonons optiques est relativement long pour les électrons de faible énergie qui ne peuvent pas émettre de phonons optiques et ne peuvent être diffusés que par absorption.

A partir de l'énergie  $E = E_{op}$  correspondant à l'énergie du phonon optique, le temps de relaxation chute brutalement et augmente ensuite très légèrement avec l'énergie de l'électron (fig. 2.35a).

Sur la figure 2.35b on peut remarquer que la diffusion par les phonons optiques polaire affecte la mobilité de manière importante, surtout à haute température, car plus la température sera importante, plus les électrons pourront émettre des phonons optiques.

Dans les sections précédentes, nous avons vu l'effet des phonons sur la diffusion des électrons dans la bande de conduction du semiconducteur. Ce sont des processus intrinsèques au semiconducteur considéré, qui font appel uniquement à des constantes du matériau ( $\rho$ ,  $v_{\parallel}$ ,  $P_{\perp}$ ,  $\varepsilon$ , etc...).

Nous allons voir maintenant qu'il existe en plus de ces processus intrinsèques, des mécanismes de diffusion des porteurs liés à leurs propriétés extrinsèques comme leur dopage ou leur quantité de défauts. Dans les deux sections suivantes, nous allons nous intéresser aux processus de diffusion par les impuretés, que l'on peut séparer en deux catégories : les impuretés neutres et les impuretés ionisées (tab. 2.4).

#### 2.4.2.4 Processus de diffusion extrinsèques

Mécanismes Extrinsèques (imp)						
Processus de diffusion	Dépendance		Paramètres extrinsèques			
	$\tau$	$\mu$	Symbole	Nom	Unité	Ref.
(ii)	$E^{\frac{3}{2}}$	$T^{\frac{3}{2}}$	$N_i$	Concentration d'impuretés ionisées	$cm^{-3}$	[77, 82, 88]
(ni)	-	$\sim C^{ste}$	$N_n$	Concentration d'impuretés neutres	$cm^{-3}$	[77, 82]
			$E_d$	Énergie d'ionisation du donneur	$meV$	

TABLE 2.5 – Mécanismes de diffusion intrinsèques prépondérant dans le ZnO et paramètres associés affectant la mobilité des porteurs.

##### 2.4.2.4.1 Diffusion par les impuretés ionisées (ii)

Nous verrons plus tard que l'évolution en température de la concentration de centres ionisés  $N_i$  va dépendre fortement du type (donneur ou accepteur) des d'impuretés, de leurs énergies et de leurs concentrations.

Dans le cadre d'un modèle simple utilisé ici pour un matériau de type  $n$ , on considère que les accepteurs  $N_A$  sont tous ionisés par les électrons provenant des donneurs  $N_D$  quelque soit la température (fig. 2.36).

En augmentant la température, les  $N_D - N_A$  niveaux d'impureté qui n'ont pas été compensés par les accepteurs vont pouvoir émettre thermiquement leurs électrons  $n(T)$  vers la bande de conduction tout en s'ionisant positivement. On peut alors exprimer l'évolution en température de la concentration de centres ionisés :

$$N_i(T) = 2 \times N_A + n(T) \quad (2.117)$$

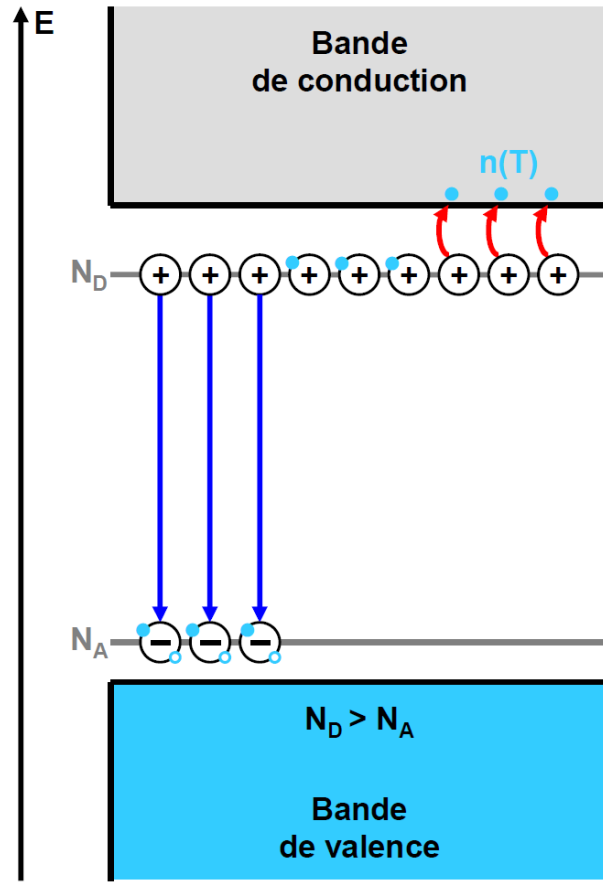


FIGURE 2.36 – Diagramme de bande d'énergie  $E(x)$  à une température  $T \neq 0$ , dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$  contenant  $N_D$  atomes donneurs et  $N_A$  atomes accepteurs.

La diffusion par les impuretés ionisées met en jeu une interaction coulombienne, entre l'impureté fixe et la charge libre, qui va dépendre de la quantité de centres ionisés  $N_i$  dans le matériau (tab. 2.5).

Ce mécanisme de diffusion est décrit ici en utilisant la formule de Brooks-Herring [77, 82, 88] :

$$\tau_{ii}(E) = \frac{16\sqrt{2}\pi\epsilon_{sc}(m_n^*)^{\frac{1}{2}}}{N_i Z^2 q_e^4 \left( \ln(1+\gamma) - \frac{\gamma}{1+\gamma} \right)} E^{\frac{3}{2}} \quad (2.118)$$

avec  $Z$  la charge ionique de l'impureté (ici fixé à 1) et,

$$\gamma = (2k\lambda)^2 \quad (2.119)$$

avec  $k$  le vecteur d'onde de l'électron et  $\lambda$  la longueur d'écrantage donnée par la relation :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{q_e^2}{\epsilon_{sc} k_B T} \left[ n(T) + \frac{(N_D - N_A - n(T))(n(T) + N_A)}{N_D} \right] \quad (2.120)$$

Cette relation tient compte à la fois de l'écrantage par les impuretés mais aussi par les porteurs libres. D'après la valeur moyenne du temps de relaxation, on en déduit la mobilité correspondante :

$$\mu_{ii}(T) = \frac{128\sqrt{2\pi}\varepsilon_{sc}^2 k_B^{\frac{3}{2}}}{N_i Z^2 q_e^3 (m_n^*)^{\frac{1}{2}} \left( \ln(1 + \gamma) - \frac{\gamma}{1+\gamma} \right)} T^{\frac{3}{2}} \quad (2.121)$$

L'évolution du temps de relaxation lié à la diffusion par les impuretés ionisées  $\tau_{ii}(E)$  en fonction de l'énergie de l'électron ainsi que celle de la mobilité de l'électron  $\mu_{ii}(T)$  en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.37a et 2.37b.

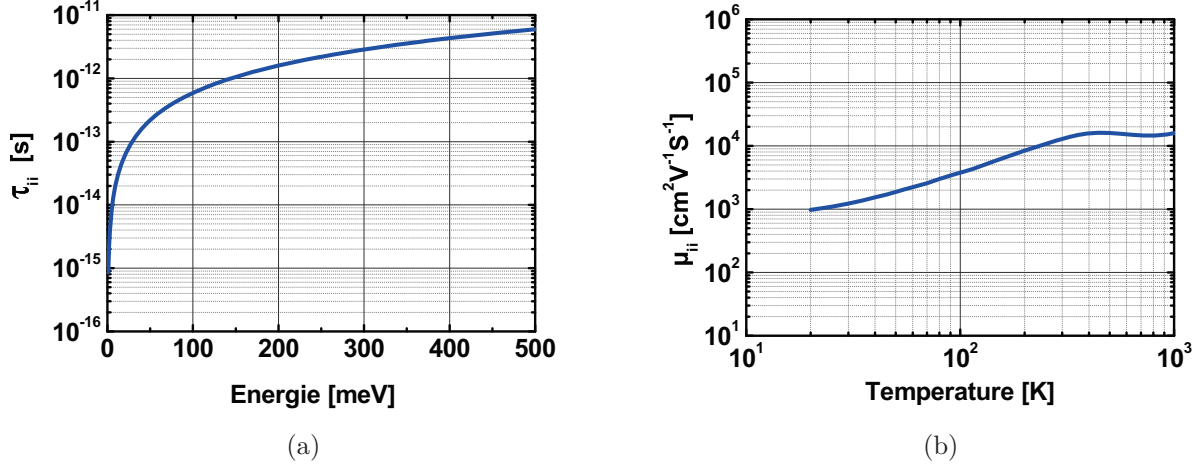


FIGURE 2.37 – Simulation de la dépendance en énergie du temps de relaxation  $\tau_{ii}(E)$  (a) et de la dépendance en température de la mobilité  $\mu_{ii}(T)$  (b) associés à la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées, avec  $N_D = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_A = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et concentration de porteurs libres  $n(T)$  calculée à partir d'un niveau donneur d'énergie  $E_d = 50 \text{ meV}$ .

On peut remarquer, concernant le temps de relaxation, que les porteurs qui ont une grande énergie cinétique possèdent un temps de relaxation long. Ceci vient du fait que les électrons « rapides » sont moins déviés par les centres ionisés en comparaison des électrons « lents ».

Pour les mêmes raisons, la limitation de la mobilité liée à la diffusion par les impuretés ionisées est fortement dépendante de la température ( $T^{\frac{3}{2}}$ ) : la diffusion par les impuretés ionisées sera en général dominante à basse température.

On peut déjà noter ici, que la diffusion par les impuretés ionisées est très dépendante de la compensation  $N_A$ . En effet, on peut observer sur la figure 2.37b, que l'évolution de la mobilité lié au processus de diffusion par les impuretés ionisées est linéaire. Ceci est dû au fait qu'à basse température, la concentration de centres ionisé  $N_i$  est constante et de l'ordre de  $2 \times N_A$ . Lorsque la température augmente, et que la concentration de porteurs libres devient importante devant la compensation, la concentration de centres ionisés est alors fixée par la quantité  $n(T)$  qui correspond à l'apparition de centres ionisés liée à l'ionisation thermique des donneurs.

Nous utiliserons donc la dépendance en température de la mobilité pour estimer le paramètre de compensation  $N_A$ , notamment à partir de la mobilité mesurée à basse température. Cette valeur de compensation sera ensuite fixée comme constante lors de l'ajustement de la concentration de porteurs libres mesurée par effet Hall en fonction de la température, en utilisant l'équation de neutralité électrique que nous avons vu précédemment.

#### 2.4.2.4.2 Diffusion par les impuretés neutres (ni)

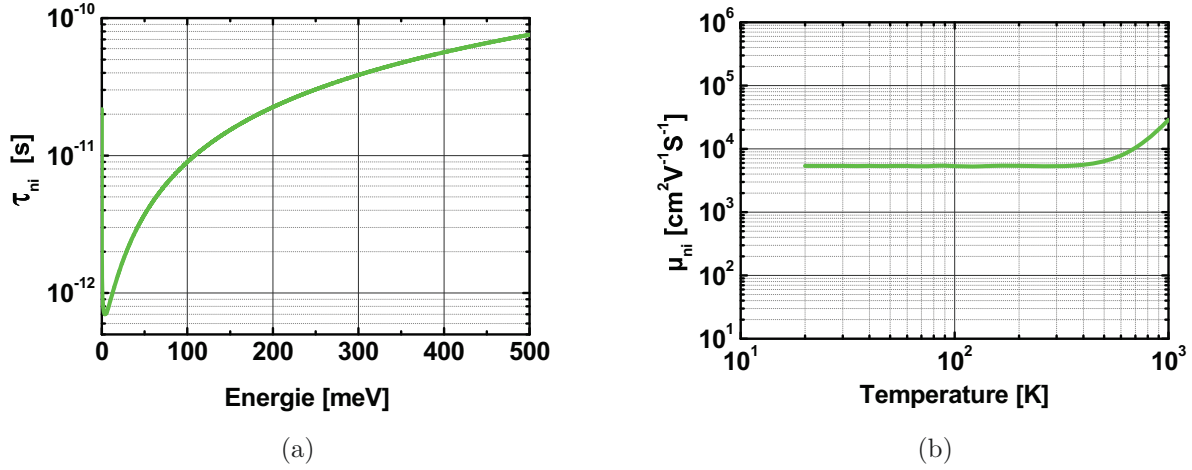


FIGURE 2.38 – Simulation de la dépendance en énergie du temps de relaxation  $\tau_{ni}(E)$  (a) et de la dépendance en température de la mobilité  $\mu_{ni}(T)$  (b) associés à la diffusion des porteurs par les impuretés neutres, avec  $N_D = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_A = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $n(T)$  calculé à partir d'un niveau donneur d'énergie  $E_d = 50 \text{ meV}$ .

A l'échelle de l'atome, il existe une distribution spatiale de charge entre le noyau et ses électrons de valence. Si un électron libre passe loin de l'atome neutre il ne sera pas diffusé.

Par contre, s'il passe à proximité du noyau, celui ci sera diffusé. Le temps de relaxation associé à la diffusion par les impuretés neutres va alors dépendre de l'énergie de liaison du donneur  $E_d$  et de la concentration de centres neutres  $N_n$  (tab. 2.5) et peut s'écrire, d'après les travaux de Meyer et Bartoli sous la forme [77, 82] :

$$\tau_{ni}(E) = \frac{(m_n^*)^2 q_e^2}{A(\omega) N_n 4\pi\epsilon_{sc}\hbar^3} \quad (2.122)$$

avec,

$$A(\omega) = \frac{35.2}{\omega^{\frac{1}{2}}} \times \frac{(1 + \exp(-50\omega)) \times (1 + 80.6\omega + 23.7\omega^2)}{1 + 41.3\omega + 133\omega^2} \times \left( \frac{1}{\omega} \ln(1 + \omega) - \frac{1 + \frac{1}{2}\omega - \frac{1}{6}\omega^2}{(1 + \omega)^3} \right) \quad (2.123)$$

avec,

$$\omega = \frac{E}{E_d} \quad (2.124)$$

avec  $E_d$  l'énergie d'ionisation du niveau donneur le moins profond. De la même manière que dans le cas précédent, la concentration de centres neutres  $N_n$  va dépendre également de la température.

En considérant toujours le cas simple utilisé précédemment, on peut écrire que,

$$N_n = N_D + N_A - N_i \quad (2.125)$$

soit,

$$N_n = N_D - N_A - n(T) \quad (2.126)$$

L'évolution du temps de relaxation lié à la diffusion par les impuretés neutres  $\tau_{ni}(E)$  en fonction de l'énergie de l'électron ainsi que celle de la mobilité de l'électron  $\mu_{ni}(T)$  en fonction de la température sont représentées sur les figures 2.38a et 2.38b.

De la même manière que précédemment, mais dans une moindre mesure, les électrons ayant une énergie cinétique importante seront moins diffusés par les centres neutres.

Le temps de relaxation sera donc plus court pour les électrons « lents ». De plus, la dépendance en température de la mobilité est relativement faible et le processus de diffusion par les impuretés neutres devient négligeable à très haute température.

En effet, à haute température, lorsque la majorité des donneurs sont ionisés, la quantité de porteurs libres  $n(T)$  se rapproche de la quantité  $N_D - N_A$  qui correspond à la quantité maximale d'électrons qui peuvent être émis dans la bande de conduction. La concentration de centre neutre  $N_n$  devient alors quasiment nulle.

#### 2.4.2.5 Mobilité globale des porteurs

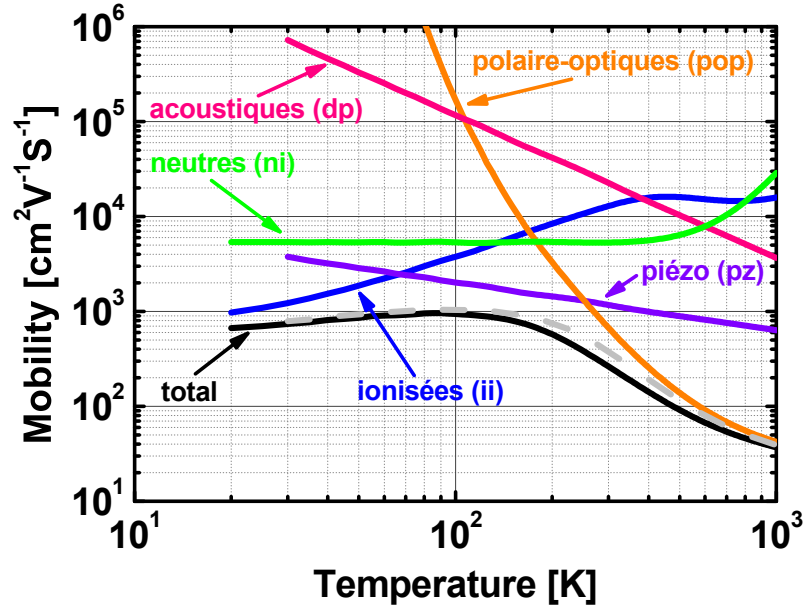


FIGURE 2.39 – Simulation de la mobilité des électrons dans le ZnO en fonction de la température, en tenant compte individuellement des principaux processus de diffusion : le potentiel de déformation acoustique « dp » (rose), le potentiel piézoélectrique « pz » (violet), les phonons optiques polaires « pop » (orange), les impuretés ionisées « ii » (bleu) et les impuretés neutres « ni » (vert). L'ensemble de ces mécanismes de diffusion donne une évolution de la mobilité globale des électrons en fonction de la température représentée par la courbe noire qui diffère légèrement de la somme des contributions (courbe grise). La mobilité liée au processus de diffusion extrinsèques (impuretés neutres et impuretés ionisées) a été obtenue avec  $N_D = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_A = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et concentration de porteurs libres  $n(T)$  calculée à partir d'un niveau donneur d'énergie  $E_d = 50 \text{ meV}$ .

A partir de l'ensemble des mécanismes de diffusion que nous venons de voir, est en utilisant la règle de Mathiesen, on peut calculer la mobilité globale des porteurs en fonction de la température (fig. 2.39). On peut observer sur cette figure, qu'il existe principalement trois mécanismes de diffusion prépondérants dans le ZnO.

A basse température la diffusion par les impuretés ionisées est prépondérante et limite la mobilité des porteurs en fonction de la compensation des échantillons.

A haute température, c'est la diffusion par les phonons polaires-optiques qui devient prépondérante, et qui limite de manière importante la mobilité des porteurs.

Dans la gamme de température intermédiaire, c'est le processus de diffusion lié au potentiel piézoélectrique est dominant. Ce processus de diffusion va limiter de manière importante la mobilité des porteurs à température ambiante, qui est de l'ordre de  $250 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . Le ZnO n'est donc pas un bon matériaux pour des applications nécessitant une grande mobilité des porteurs, comme l'électronique haute fréquence.

## 2.5 Spectroscopie des niveaux d'impuretés

### 2.5.1 Mécanismes de génération recombinaison

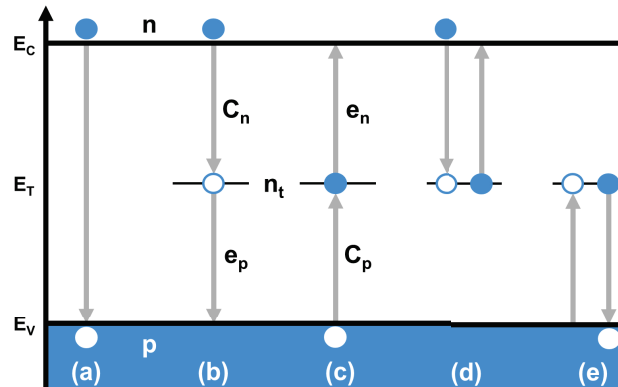


FIGURE 2.40 – Mécanismes de générations-recombinaisons de porteurs libres possibles à partir des centres profonds. a) Recombinaison directe entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. b) Capture d'un électron de la bande de conduction ou émission d'un trou vers la bande de valence. c) Capture d'un trou de la bande de valence ou émission d'un électron vers la bande de conduction. d) Capture d'un électron de la bande de conduction puis réémission vers la bande de conduction (piège à électrons). e) Capture d'un trou de la bande de valence puis réémission vers la bande de valence (piège à trous).

Les niveaux profonds apparaissent le plus souvent lors de la croissance du matériau ou lors d'étapes technologiques comme le polissage, ou l'implantation ionique. Ces défauts peuvent être ponctuels (lacunes, interstitiels, substitutionnels, complexes) ou étendus (dislocations, cavités, agrégats) et peuvent être de différentes natures (attractifs, neutres ou répulsifs). Cependant, ils vont avoir une influence importante sur les propriétés électriques du semiconducteur, malgré leur forte énergie d'ionisation, et vont agir comme centres de générations-recombinaisons ou comme pièges à porteurs libres en fonction des probabilités d'émission ou de capture des porteurs libres (fig. 2.40).

D'un point de vue technologique, ces niveaux profonds sont en règle générale néfastes puisqu'ils vont affecter de manière importante l'efficacité des dispositifs. Dans le cadre des dispositifs électroluminescents par exemple, ces centres profonds vont être à l'origine de recombinaisons non radiatives en compétition avec l'émission radiative et qui vont affecter de manière très importante le rendement d'émission lumineuse des diodes.

### 2.5.2 Cinétique de capture

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe 4 processus possibles qui permettent de définir le comportement des centres profonds, qui sont la capture et l'émission individuelle d'électrons et de trous. Le processus de capture est caractérisé par une section de capture  $\sigma$  [ $cm^2$ ]. En présence de  $n$  [ $cm^{-3}$ ] électrons libres se déplaçant à la vitesse thermique  $v_n^{th}$  [ $cm.s^{-1}$ ].

$$v_n^{th} = \sqrt{\frac{3.k_B.T}{m_n^*}} \quad (2.127)$$

Un centre profond est exposé à un flux  $n.v_n^{th}$  d'électrons [ $cm^{-2}.s^{-1}$ ]. Si la concentration totale de centres profonds est  $N_T$ , et si à un instant  $t$  donné,  $n_t$  d'entre eux sont occupés par des électrons, le nombre d'électrons capturés par les  $(N_T - n_t)$  états inoccupés dans un intervalle de temps  $\Delta t$  est [89],

$$\Delta n_t = \sigma_n.n.v_n^{th}.(N_T - n_t).\Delta t \quad (2.128)$$

avec  $\sigma_n$  la section de capture du centre profond, qui représente la probabilité de capture d'un électron par ce centre profond. De la même manière, le nombre de trous capturés par les  $n_t$  états occupés est,

$$\Delta p_t = \Delta (N_T - n_t) = \sigma_p.p.v_p^{th}.n_t.\Delta t \quad (2.129)$$

avec  $\sigma_p$  la probabilité du centre profond de capturer un trou. Pour tenir compte de la probabilité d'émission ou de capture d'un porteur libre par un centre profond, on définit un taux d'émission d'électrons  $e_n$  (ou de trous  $e_p$ ) [ $s^{-1}$ ], ainsi qu'un taux de capture d'électron  $c_n$  (ou de trous  $c_p$ ) [ $s^{-1}$ ]. Le taux de capture d'un électron par un état inoccupé est défini par,

$$c_n = \frac{\Delta n_t / \Delta t}{N_T - n_t} \quad (2.130)$$

et peut donc s'écrire,

$$\boxed{c_n = \sigma_n.n.v_n^{th}} \quad (2.131)$$

De la même manière, le taux de capture d'un trou par un état inoccupé est défini par,

$$c_p = \frac{\Delta (N_T - n_t) / \Delta t}{n_t} \quad (2.132)$$

et peut s'écrire,

$$\boxed{c_p = \sigma_p.p.v_p^{th}} \quad (2.133)$$



avec la vitesse thermique des trous,,

$$v_p^{th} = \sqrt{\frac{3.k_B.T}{m_p^*}} \quad (2.134)$$

On peut alors décrire le débit total d'électrons qui transitent par les niveaux profonds, en considérant les électrons capturés et les trous émis par les  $(N_T - n_t)$  états inoccupés ainsi que les électrons émis et les trous capturés par les  $n_t$  états occupés,

$$\frac{dn_t}{dt} = (c_n + e_p) \cdot (N_T - n_t) - (e_n + c_p) \cdot n_t \quad (2.135)$$

Ainsi la quantité d'électrons et de trous émis et capturés va dépendre des taux d'émission et de capture et de la concentration de pièges  $N_T$ . On utilise ensuite la fonction d'occupation du type Fermi-Dirac  $f_T(E_T)$ , pour le centre profond considéré et qui s'écrit pour les états localisés [77] :

$$f_T(E_T) = \frac{1}{1 + K_T \cdot \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B.T}\right)} \quad (2.136)$$

avec  $K_T$ , le facteur de dégénérescence lié au niveau considéré. On a alors la quantité d'électrons émis,

$$e_n \cdot n_t = e_n \cdot N_T \cdot f_T(E_T) \quad (2.137)$$

La quantité d'électrons capturés,

$$c_n \cdot (N_T - n_t) = c_n \cdot N_T \cdot (1 - f_T(E_T)) \quad (2.138)$$

La quantité de trous émis,

$$e_p \cdot (N_T - n_t) = e_p \cdot N_T \cdot (1 - f_T(E_T)) \quad (2.139)$$

La quantité de trous capturés,

$$c_p \cdot n_t = c_p \cdot N_T \cdot f_T(E_T) \quad (2.140)$$

On peut alors estimer le taux d'émission d'électrons  $e_n$  et de trous  $e_p$ , en considérant qu'à l'équilibre thermique, la quantité d'électrons (et de trous) émis doit être égale à la quantité d'électrons (et de trous) capturés, soit :

$$e_n \cdot f_T(E_T) = c_n \cdot (1 - f_T(E_T)) \quad \text{et} \quad e_p \cdot N_T \cdot (1 - f_T(E_T)) = c_p \cdot N_T \cdot f_T(E_T) \quad (2.141)$$

Puis en utilisant la distribution de Boltzmann pour décrire la densité d'électron  $n$  dans la bande de conduction,

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B.T}\right) \quad (2.142)$$

avec  $N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_n^* \cdot k_B.T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$  la densité d'états dans la bande de conduction. On obtient alors,

$$e_n = \tau_{e,n}^{-1} = K_n \cdot \sigma_n \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.143)$$

avec,

$$K_n = 2 \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot h^{-3} \cdot k_B^2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_n^* \quad (2.144)$$

On peut obtenir de la même manière le taux d'émission des trous,

$$e_p = \tau_{e,p}^{-1} = K_p \cdot \sigma_p \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.145)$$

avec,

$$K_p = 2 \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot h^{-3} \cdot k_B^2 \cdot \sqrt{3} \cdot m_p^* \quad (2.146)$$

### 2.5.3 Nature des centres profonds

Il est important de noter que l'appellation piège à électron ou piège à trou (fig. 2.40) n'est pas lié au type du défaut (accepteur ou donneur), mais à la probabilité de capture ou d'émission du piège considéré. Un centre profond, qu'il soit de type donneur ou accepteur, peut être à l'origine de différentes générations-recombinaisons mettant en jeu des électrons et des trous.

Cependant, en fonction de son état de charge, la nature (attractif, neutre ou répulsif) du piège sera différente puisque la probabilité de capture ou d'émission d'un porteur sera différente. Or l'état de charge d'un niveau profond va dépendre de son type (donneur ou accepteur) mais aussi de son occupation par un porteur majoritaire (plein ou vide). Ainsi dans un matériau de type  $n$  un niveau donneur est neutre lorsqu'il est plein et attractif lorsqu'il est vide puisque les porteurs majoritaires sont des électrons. A l'inverse, toujours dans un semiconducteur de type  $n$ , un accepteur sera neutre s'il est vide et répulsif lorsqu'il aura capturé un électron (tab. 2.6).

Type	Type $n$		Type $p$	
	Plein	Vide	Plein	Vide
Donneur	neutre ( $\odot$ )	attractif ( $\oplus$ )	répulsif ( $\oplus$ )	neutre ( $\odot$ )
Accepteur	répulsif ( $\ominus$ )	neutre ( $\odot$ )	neutre ( $\odot$ )	attractif ( $\ominus$ )

TABLE 2.6 – Nature (attractif, neutre ou répulsif) d'un piège en fonction de son type (accepteur ou donneur) et de son état d'occupation (plein ou vide) par un électron (type  $n$ ) ou par un trou (type  $p$ ) [90].

Il faut également considérer le type de transitions mises en jeux, qui dans le cas des défauts doublement ionisables, sont :

- Transitions de type donneur ou piège à électrons, à l'origine de l'émission d'un électron vers la bande de conduction,

$$D^0 \rightarrow D^+ + e^\ominus \quad (0/+ ) \quad (2.147)$$

$$D^+ \rightarrow D^{2+} + e^\ominus \quad (+/2+) \quad (2.148)$$

$$A^- \rightarrow A^0 + e^\ominus \quad (-/0) \quad (2.149)$$

$$A^{2-} \rightarrow A^- + e^\ominus \quad (2-/-) \quad (2.150)$$

– Transitions de type accepteur ou piège à trous, à l'origine de l'émission d'un trou vers la bande de valence,

$$A^0 \rightarrow A^- + h^\oplus \quad (0/-) \quad (2.151)$$

$$A^- \rightarrow A^{2-} + h^\oplus \quad (-/2-) \quad (2.152)$$

$$D^+ \rightarrow D^0 + h^\oplus \quad (+/0) \quad (2.153)$$

$$D^{2+} \rightarrow D^+ + h^\oplus \quad (2+/+) \quad (2.154)$$

### 2.5.4 Section de capture des centres profonds

La valeur de la section de capture d'un piège représente le caractère plus ou moins répulsif ou attractif d'un piège vis à vis d'un porteur de charge majoritaire et représente la probabilité de capture de ce porteur par un piège. Cette section de capture  $\sigma$  en  $[cm^2]$  sera caractéristique de l'état de charge du piège avant la capture du porteur de charge (tab. 2.6). Plus le piège possède un caractère attractif, plus la section de capture sera grande et inversement (tab. 2.7).

Nature	Section de capture $\sigma [cm^2]$	Type $n$		Type $p$	
		Plein	vide	Plein	vide
Attractif	$10^{-13}$ à $10^{-15}$	-	$D^+, D^{2+}$	-	$A^-, A^{2-}$
Neutre	$10^{-16}$ à $10^{-17}$	$D^0$	$A^0$	$A^0$	$D^0$
Répulsif	$10^{-18}$ à $10^{-20}$	$A^-, A^{2-}$	-	$D^+, D^{2+}$	-

TABLE 2.7 – Ordre de grandeur de la section de capture d'un électron par un défaut en fonction de son état de charge avant capture d'un électron [90].

### 2.5.5 Spectroscopie à transitoire de capacité (DLTS)

#### 2.5.5.1 Principe

La Spectroscopie de Niveaux Profonds à Transitoire de Capacité ou « *Deep Level Transient Spectroscopy* » (DLTS) est une technique de spectroscopie électrique qui permet de sonder la présence de niveaux profonds dans la zone de charge d'espace (ZCE) d'une diode Schottky ou d'une jonction  $pn$ . Elle est basée sur la mesure d'un transitoire de capacité lors du remplissage et du vidage successif des pièges présents dans la ZCE à l'aide d'impulsions de tension.

Cette technique de caractérisation électrique permet en outre d'obtenir des informations sur la nature attractive, neutre ou répulsive des pièges (section de capture  $\sigma_T$ ), leurs concentrations ( $N_T$ ) ainsi que leurs positions dans la bande interdite,  $E_C - E_T$  pour un semiconducteur de type  $n$ , ou  $E_T - E_V$  pour un semiconducteur de type  $p$ . Le terme « profond » ou

« *deep* » en anglais, désigne un niveau d'impureté que l'on appelle « piège » ou « trap », dont l'énergie est relativement grande devant l'énergie d'agitation thermique ( $k_B.T$ ) et qui sont donc difficilement ionisables. Dans le cadre d'un dopage intentionnel, on parlera des niveaux dits « peu profonds » ou « shallow » puisqu'ils pourront être ionisés plus facilement et donc participer à la conduction de manière effective en émettant un porteur de charge dans la bande de conduction ou de valence suivant le type du semiconducteur.

### 2.5.5.2 Mise en œuvre

Dans la pratique, on cherche à mesurer la valeur du taux d'émission des centres profonds, en remplissant et en vidant successivement les pièges présents dans la zone de charge d'espace (ZCE) de la diode Schottky (ou d'une jonction  $pn$ ). On utilise pour cela la diode en polarisation inverse, et on applique de manière périodique des impulsions de tension (fig. 2.41). On mesure après ces impulsions l'évolution de la capacité de la zone de charge d'espace appelée « transitoire de capacité ». Lorsque la diode est polarisée en inverse, les pièges se trouvant sous le niveau de Fermi sont remplis d'électrons et ceux au dessus sont vides (fig. 2.41a). Pendant l'impulsion (tension inverse plus faible), la position du niveau de Fermi du semiconducteur remonte, la longueur de la zone de charge d'espace diminue et certains pièges qui étaient vides avant l'impulsion se remplissent (fig. 2.41b). Après l'impulsion, les pièges précédemment remplis émettent les porteurs de charge capturés pendant l'impulsion avec une constante de temps  $e_n$  ou  $e_p$  caractéristique de chacun des pièges.

De plus, les phases successives de remplissage et de vidage des pièges entraînent une variation transitoire la largeur de la zone de charge d'espace et donc de la capacité de la diode Schottky. C'est ce transitoire de capacité que l'on va chercher à mesurer. On peut montrer que la variation de capacité après le pulse de tension peut s'écrire sous la forme [91],

$$\Delta C = C_\infty \cdot \frac{N_T}{2(N_D - N_A)} \cdot (1 - \exp(-e_n.t)) \quad \text{pour } N_T \ll N_D - N_A \quad (2.155)$$

avec  $C_\infty$  la capacité au bout d'un temps infini pour une tension  $V = V_R$ . de A partir de l'amplitude du transitoire, en connaissant la quantité  $(N_D - N_A)$ , par mesure  $C(V)$  par exemple, on peut également obtenir la concentration du piège,

$$N_T = \frac{C_\infty}{C_0} \cdot (N_D - N_A) \quad \text{pour } N_T \ll N_D - N_A \quad (2.156)$$

avec  $C_0$  la capacité immédiatement après l'impulsion à une tension  $V = V_P$ . A partir de la mesure du taux d'émission en fonction de la température, que nous allons voir par la suite, et en traçant la courbe  $\ln\left(\frac{T^2}{e_n}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (eq. 2.143), on peut obtenir la valeur de la section de capture  $\sigma_n$  (ordonnée à l'origine) et l'énergie  $E_C - E_T$  du piège (pente de la courbe) :

$$\ln\left(\frac{T^2}{e_n}\right) = \ln\left(\frac{1}{K_n \cdot \sigma_n}\right) + \frac{E_C - E_T}{k_B.T} \quad (2.157)$$

#### 2.5.5.2.1 Méthode boxcar

Pour accéder expérimentalement au taux d'émission  $e_n$ , la méthode la plus simple est d'utiliser la méthode dite de « *double boxcar* ». C'est la méthode de mesure la plus ancienne, développée par D. V. Lang [92]. Cependant, c'est une technique de mesure peu précise mais

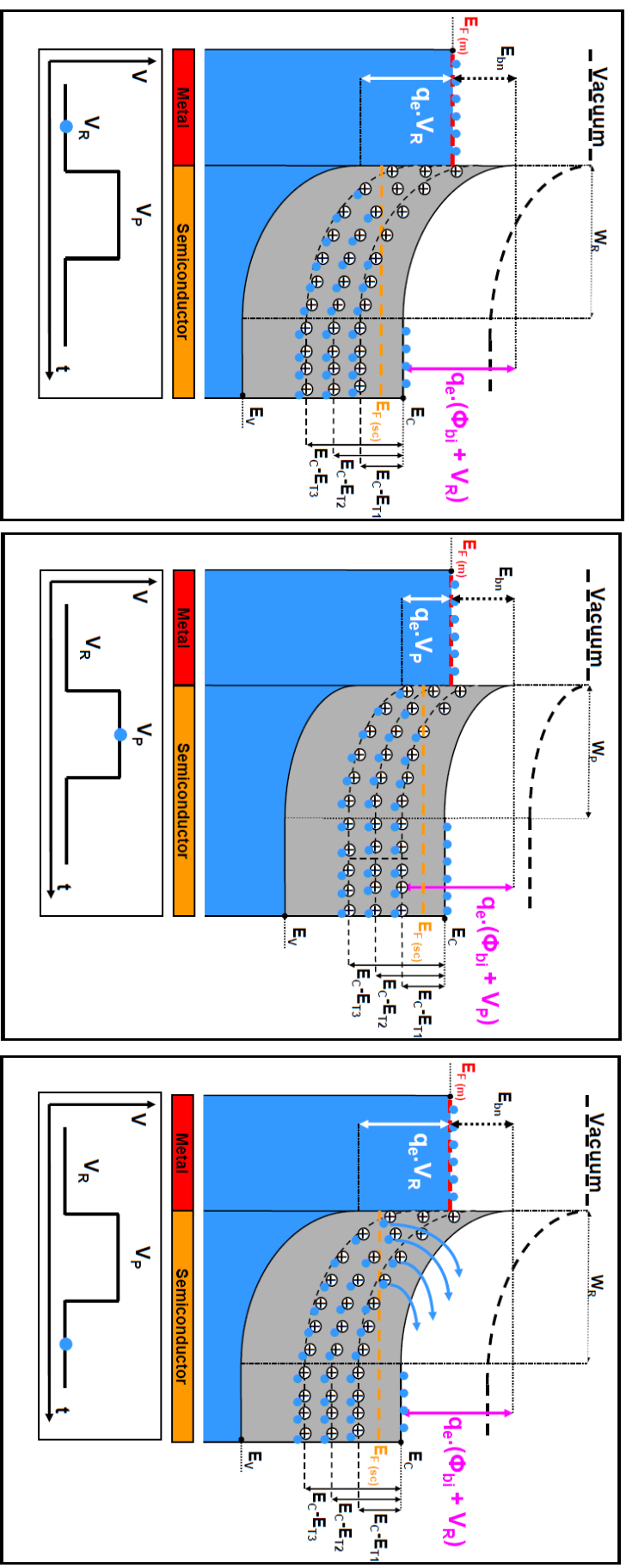


FIGURE 2.41 – Zone de charge d'espace d'une diode Schottky. (a) Polarisé en inverse. (b) Pendant l'impulsion de tension. (c) Après l'impulsion de tension.

qui permet de se familiariser avec le principe de la mesure DLTS. Nous verrons dans la section suivante une méthode plus précise que nous avons utilisée pour réaliser nos mesures.

On fixe ici une période de mesure  $t_w$  pendant laquelle on mesure le transitoire de capacité à une température donnée et on effectue cette mesure à deux instants  $t_1$  et  $t_2$ . On obtient un signal DLTS de la forme,

$$S(T) = C(t_1) - C(t_2) \quad (2.158)$$

Lorsque la constante de temps d'émission  $e_n$  du piège est très grande, la variation de capacité est très faible et on a,  $C(t_1) \sim C(t_2) \sim C_0$  et donc  $S(T) = 0$ . De la même manière, lorsque la constante de temps d'émission est très faible, la variation de la capacité est très rapide et on a  $C(t_1) \sim C(t_2) \sim C_\infty$  et donc  $S(T) = 0$ . Entre ces deux valeurs limites, le signal DLTS présente un maximum pour une température donnée  $T_m$ , où la constante d'émission du piège  $\tau_n = e_n^{-1}$  est de l'ordre de la fenêtre de mesure  $\Delta t = t_1 - t_2$  (fig. 2.42). D'après l'équation 2.155, on peut écrire le signal DLTS sous la forme,

$$S(T) = C_\infty \cdot \frac{N_T}{2(N_D - N_A)} \cdot [\exp(-e_n \cdot t_2) - \exp(-e_n \cdot t_1)] \quad \text{pour } N_T \ll N_D - N_A \quad (2.159)$$

avec  $e_n$  le taux d'émission d'électron, donné par la relation 2.143. Le maximum du signal DLTS sera donc obtenu pour,

$$\frac{d}{dT}(S(T)) = 0 \quad (2.160)$$

soit,

$$\tau_n = e_n^{-1}(T_m) = t_w = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)} \quad (2.161)$$

Qui donnera une variation maximale de la capacité  $\Delta C_{max}$ ,

$$\Delta C_{max} = C_\infty \cdot \frac{N_T}{2(N_D - N_A)} \cdot (\exp(-e_n(T_m) \cdot t_2) - \exp(-e_n(T_m) \cdot t_1)) \quad \text{pour } N_T \ll N_D - N_A \quad (2.162)$$

avec le coefficient d'émission thermique,

$$e_n(T_m) = K_n \cdot \sigma_n \cdot (T_m)^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{k_B \cdot T_m}\right) \quad (2.163)$$

En faisant varier à la fois la température et la fenêtre de mesure  $t_w$ , on peut alors tracer le diagramme d'Arrhénius  $\log\left(\frac{T^2}{e_n}\right)$  en fonction de  $1000/T$  pour chaque point de coordonnées  $(T_m; e_n(T_m))$  obtenus. Cependant, cette méthode de mesure, développée par Lang et al en 1974 [92], ne permet d'avoir qu'un nombre de points limité sur le diagramme d'Arrhénius, équivalent au nombre de fenêtres de mesure  $t_w$  utilisées, et ne permet donc pas une évaluation très précise de l'énergie (pente) et de la section de capture (ordonnée à l'origine) des pièges.

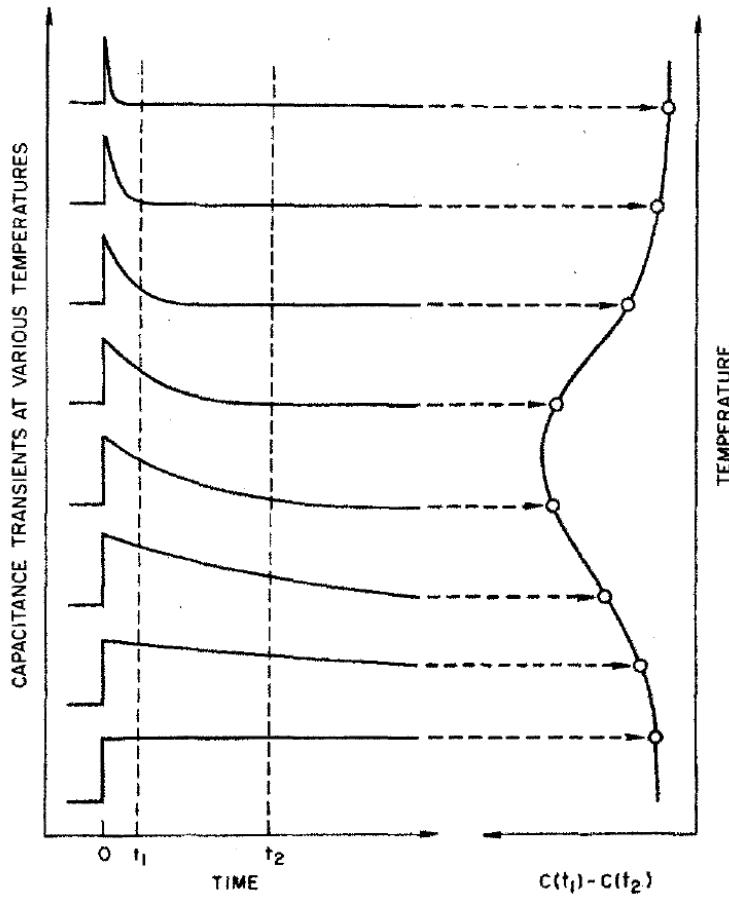


FIGURE 2.42 – Signal DLTS obtenu à partir des transitoires de capacité exponentiels [92].

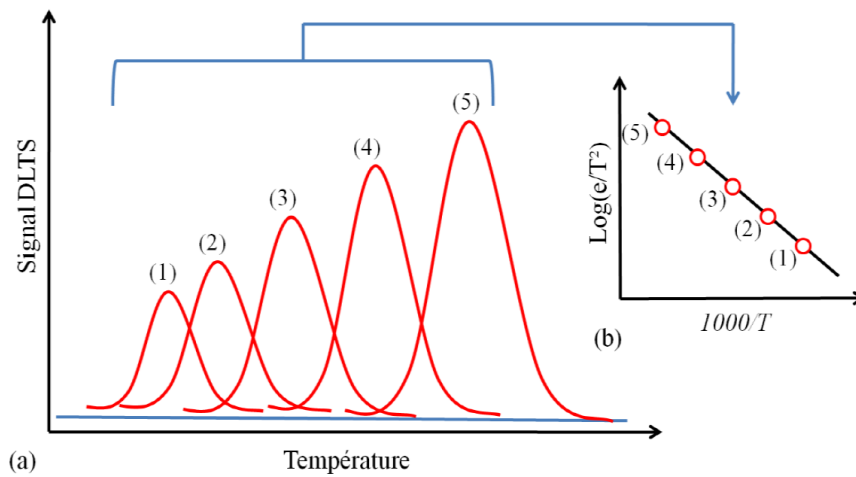


FIGURE 2.43 – Simulation d’une mesure DLTS. (a) Signal DLTS obtenu en fonction de la température et pour 5 valeurs de fenêtre de mesure  $t_w$ . (b) Diagramme d’Arrhénius obtenu à partir des 5 valeurs de  $T_m$  correspondant aux 5 valeurs de  $t_w$  utilisées.

### 2.5.5.2.2 DLTS par Transformée de Fourier : DLTFs

En raison de la faible précision de la méthode « *double boxcar* » que nous venons de voir, une méthode plus récente, développée par Weiss et al en 1988 [93], utilise une analyse du transitoire de capacité à l'aide d'une transformée de Fourier discrète. Elle est basée sur 2 points principaux :

- (a) On numérise le transitoire de capacité en  $N$  valeurs, que l'on traite ensuite à l'aide d'une transformée de Fourier discrète. On obtient alors les coefficients de Fourier discrets associés aux transitoires de capacité mesurés pour chaque température.
- (b) A partir de chaque coefficient de Fourier, on obtient une constante de temps et une amplitude correspondante. On peut alors tracer l'amplitude de chacun des coefficients de Fourier en fonction de la température.

Afin de pouvoir calculer les coefficients de Fourier discrets, on commence par numériser le transitoire de capacité  $f(t) = C(t)$  que l'on mesure pendant un intervalle de temps  $t_w$  en  $N$  valeurs, tels que,

$$t_w = N \cdot \Delta t \quad (2.164)$$

On définit ensuite les coefficients de Fourier du signal continu  $f(t)$ , considéré comme étant périodique de période  $T = t_w$ , par,

$$c_n = \frac{1}{t_w} \cdot \int_0^{t_w} f(t) \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \pi \cdot i \cdot n \cdot t}{t_w}\right) \cdot dt = \frac{1}{t_w} \cdot \int_0^{t_w} f(t) \cdot \exp(-i \cdot n \cdot \omega_0 \cdot t) \cdot dt \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.165)$$

avec  $\omega_0 = 2 \cdot \pi / t_w$ . Si la fonction  $f(t)$  est réelle (en pratique oui), on peut utiliser les coefficients de Fourier réels, qui représente la partie réelle et la partie imaginaire de  $C_n$ , tel que,

$$c_n = \frac{1}{2} \cdot (a_n - i \cdot b_n) \quad n \geq 0 \quad (2.166)$$

La méthode DLTFs permet l'évaluation « directe » de chaque transitoire. C'est à dire que la grandeur évaluée, par exemple la constante de temps, est calculée directement à partir du transitoire et pas « indirectement » à partir du maximum du spectre en température. D'après la relation 2.155, on peut décrire le signal DLTS par une fonction exponentielle,

$$f(t) = C(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t + t_0}{\tau}\right) + B \quad (2.167)$$

avec,  $A$  l'amplitude du signal,  $B$  l'offset,  $\tau$  la constante de temps d'émission et  $t_0$  le temps à la fin de l'impulsion de tension. On peut alors calculer les coefficients de Fourier discrets de la fonction exponentielle  $f(t)$ ,

$$a_0 = \frac{2 \cdot A}{t_w} \cdot \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_w}{\tau}\right)\right) \cdot \tau + 2 \cdot B \quad (2.168)$$

$$a_n = \frac{2 \cdot A}{t_w} \cdot \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_w}{\tau}\right)\right) \cdot \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \cdot \omega_0^2} \quad (2.169)$$

$$b_n = \frac{2 \cdot A}{t_w} \cdot \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_w}{\tau}\right)\right) \cdot \frac{n \cdot \omega_0}{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \cdot \omega_0^2} \quad (2.170)$$



On peut noter ici, que les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  sont indépendants de  $B$  (l'offset). On peut donc à partir de l'expression de  $b_n$  ou de  $a_n$ , obtenir l'amplitude  $A$  du signal  $f(t)$ , et donc la concentration de pièges  $N_T$  :

$$A = C_\infty \cdot \frac{N_T}{2(N_D - N_A)} = b_n \cdot \frac{t_w}{2} \cdot \frac{\exp\left(\frac{t_0}{\tau}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{t_w}{\tau}\right)\right)} \cdot \frac{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \cdot \omega_0^2}{n \cdot \omega_0} \quad \text{pour } N_T \ll N_D - N_A \quad (2.171)$$

Le temps de capture  $\tau$ , est lui par contre obtenu grâce aux rapports de deux coefficients, qui présentent l'avantage d'être indépendants de  $A$  et de  $B$ . Les 3 principales possibilités sont :

$$\tau(a_n, a_k) = \frac{1}{\omega_0} \cdot \sqrt{\frac{a_n - a_k}{k^2 \cdot a_k - n^2 \cdot a_n}} \quad (2.172)$$

$$\tau(b_n, b_k) = \frac{1}{\omega_0} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot b_n - n \cdot b_k}{k^2 \cdot n \cdot b_k - n^2 \cdot k \cdot b_n}} \quad (2.173)$$

$$\tau(a_n, b_n) = \frac{1}{n \cdot \omega_0} \cdot \frac{b_n}{a_n} \quad (2.174)$$

On trace ensuite l'amplitude de chacun des coefficients de Fourier discrets calculés en fonction de la température (fig. 2.44a) et pour chaque valeur de fenêtre de mesure  $t_w$  (fig. 2.44b). On peut noter ici que plus la valeur de la fenêtre temporelle de mesure est faible, plus le maximum du signal de DLTS est décalé vers les hautes températures (fig. 2.44b).

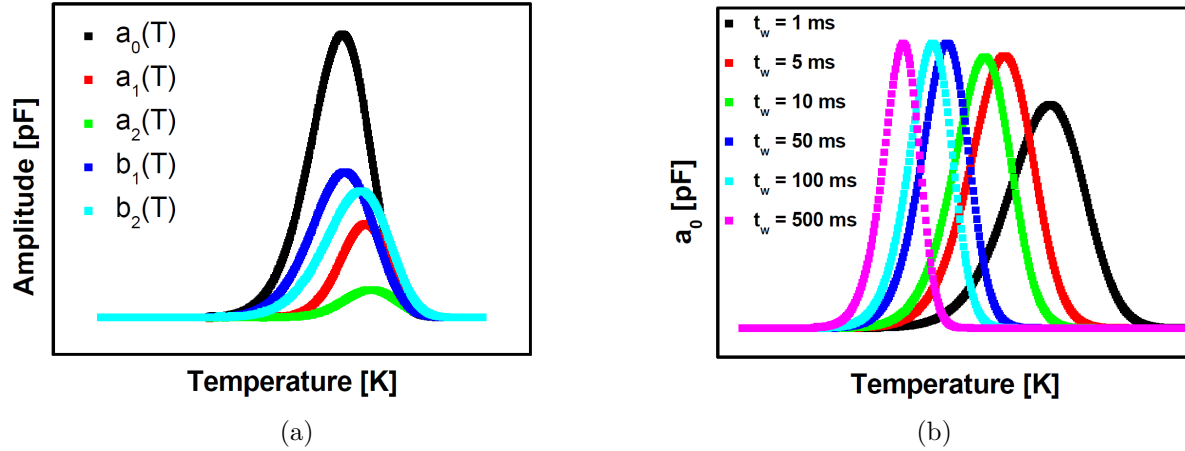


FIGURE 2.44 – Signaux DLTS simulés pour un échantillon avec un seul niveau profond. (a) Amplitude des coefficients de Fourier discrets  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ , pour une même valeur de  $t_w$ . (b) Amplitude du coefficient de Fourier  $a_0$  pour différentes valeurs de  $t_w$ .

Ainsi, pour chacun des spectres DLTS, c'est à dire pour chaque coefficient de Fourier discrets calculé, en fonction de la température pour différentes valeurs de  $t_w$ , on peut obtenir un couple  $(T_m; e_n(T_m))$  que l'on reporte sur le diagramme d'Arrhénius  $\ln\left(\frac{T^2}{e_n}\right)$  en fonction de  $1000/T$  (fig. 2.45).

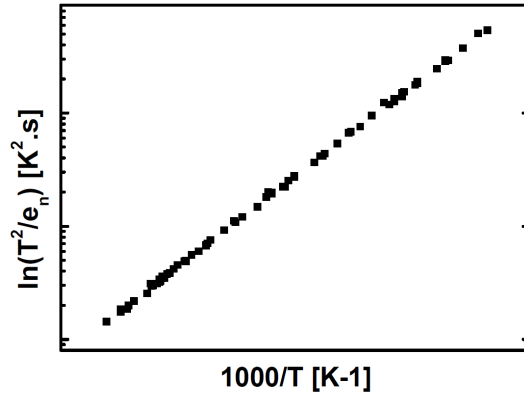


FIGURE 2.45 – Diagramme d'Arrhénius obtenu pour un échantillon avec un seul niveau profond en utilisant uniquement 4 fenêtres de mesures  $t_w$ .

On voit bien ici l'avantage considérable de cette méthode, par rapport à la méthode « *boxcar* » puisque l'on obtient sur le diagramme d'Arrhénius, autant de points que de coefficients de Fourier discrets calculés et cela pour chaque fenêtre de mesure  $t_w$  utilisée. La précision sur l'évaluation de l'énergie et de la section de capture des pièges est donc bien meilleure en utilisant la DLTFs, qu'avec de la méthode « *boxcar* ». La DLTFs a été utilisée exclusivement pour l'ensemble des mesures DLTS présentés dans ce manuscrit.

### 2.5.5.3 Stratégies de mesures

#### 2.5.5.3.1 Profilométrie

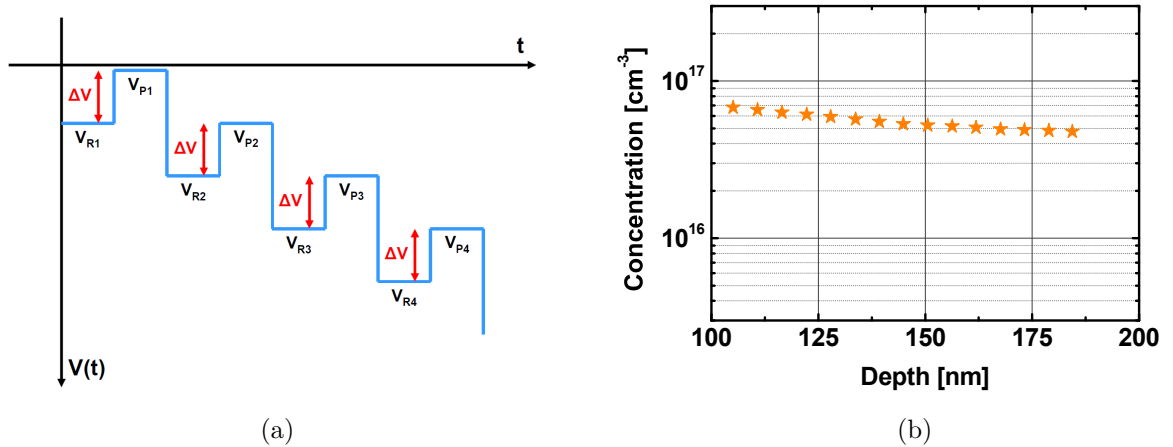


FIGURE 2.46 – Profilométrie de niveaux profonds par DLTS. (a) Variation des tensions inverses  $V_{R_i}$  et de remplissage  $V_{P_i}$ . (b) Profil expérimental de concentration d'un centre profond obtenu sur un échantillon de ZnO CVT.

En réalisant des mesures de transitoire de capacité pour différentes valeurs de tension de pulse  $V_P$  et de tension inverse  $V_R$ , on peut sonder différentes régions de la zone de charge d'espace de la diode Schottky. On utilise ici une valeur de  $t_w$  et une température  $T_m$  qui nous permettent d'obtenir un signal maximum pour un piège  $N_T$  donné, dont on veut connaître

le profil en concentration dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. On réalise  $i$  mesures avec des valeurs constantes de hauteur d'impulsion  $V_{P_i} - V_{R_i} = \Delta V$  pour différentes valeurs de tensions inverses  $V_{R_i}$  (fig. 2.46).

### 2.5.5.3.2 Mesure de section de capture

Afin de pouvoir mesurer directement la section de capture d'un piège, on se place comme dans le cas précédent à une température  $T_m$  et à une valeur de  $t_w$  pour lesquelles la réponse du piège est maximum. On réalise des mesures DLTS en faisant varier la durée de impulsions  $t_p$ . On obtient alors un signal DLTS  $S(t_p)$  de la forme :

$$S(t_p) = \Delta C (1 - \exp(-c_n \times t_p)) \quad (2.175)$$

avec  $c_n$  le taux d'émission du piège, qui dépend de la section de capture du piège  $\sigma_n$  :

$$C_n = \sigma_n \cdot n \cdot v_n^{th} \quad (2.176)$$

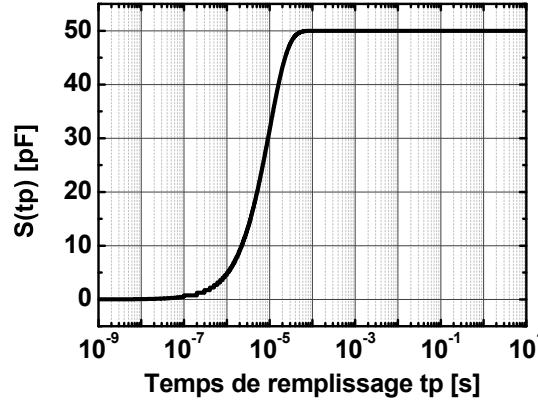


FIGURE 2.47 – Simulation de l'évolution de l'amplitude du transitoire de capacité en fonction de la durée de remplissage des pièges  $t_p$  pour un taux d'émission  $C_n = 10^5 \text{ s}$  et une de capacité lié au remplissage du piège de  $\Delta C = 50 \text{ pF}$ .

De manière expérimentale, si l'on mesure directement le temps de capture, le signal  $S(t_p)$  est en général dominé par une capture lente due à une distribution de porteurs libres au bord de la zone de charge d'espace. Cette distribution de porteur est appelée « queue de Debye » ou « Debye tail » [94]. Pour minimiser cet effet, on réalise alors deux mesures pour deux hauteurs d'impulsions différentes. Par exemple pour  $V_R = -1V$  et  $V_P = 0V$  ( $S_1(t_p)$ ), puis pour  $V_R = -1V$  et  $V_P = -0.5V$  ( $S_2(t_p)$ ). On soustrait ensuite la mesure de hauteur d'impulsion la plus faible  $S_2(t_p)$  à celle de hauteur d'impulsion la plus haute  $S_1(t_p)$  :

$$S_{diff}(t_p) = S_1(t_p) - S_2(t_p) \quad (2.177)$$

Plusieurs mesures directes de sections de capture ont été réalisées durant cette thèse, mais n'ont malheureusement pas été exploitées dans le cadre de ce manuscrit. Des études complémentaires sont actuellement en cours, notamment pour étayer les résultats de DLTS obtenus sur des échantillons de ZnO massif et détaillés dans le chapitre 3.

## 2.5.6 Spectroscopie d'admittance

### 2.5.6.1 Principe

A partir de l'étude de la conductance et de la capacité d'une barrière Schottky, il est possible d'obtenir des informations concernant la présence de pièges dans la zone de charge espace, associés à des impuretés présentes dans le semiconducteur. La présence de ces pièges dans la zone de charge d'espace de la diode Schottky va entraîner l'apparition de pics dans les mesures d'admittance en fonction de la température.

Pour cela, on applique une tension alternative aux bornes de la diode Schottky polarisée en inverse. La présence de niveaux d'impuretés qui vont croiser de manière alternative le niveau de Fermi vont produire des oscillations de la distribution de charge dans la zone de charge d'espace du semiconducteur (fig. 2.48). Cette variation de densité de charge va être à l'origine de l'apparition de pics de conductance en fonction de la température.

A partir d'une étude en fréquence et en fonction de la température, il est ainsi possible de remonter à la concentration de chacun des pièges ainsi qu'à leur position dans la bande interdite du semiconducteur. Il faudra pour cela, réaliser les mesures à des températures suffisamment basses pour pouvoir geler les porteurs sur les niveaux les moins profonds ou « shallow ».

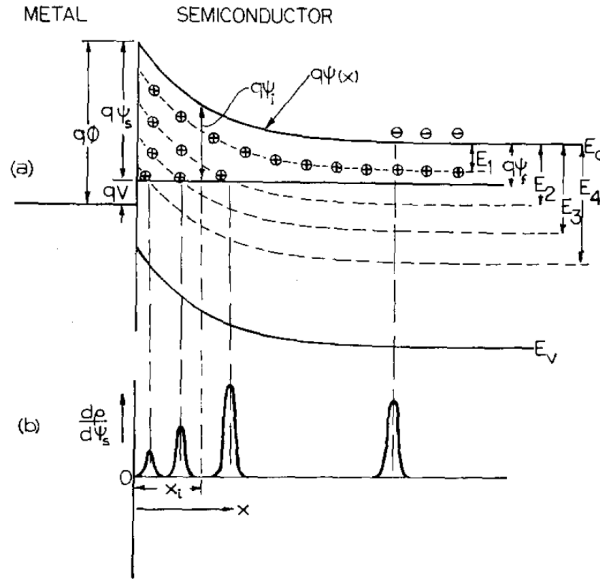


FIGURE 2.48 – (a) Diagramme de bandes d'énergies électroniques d'un contact Schottky entre un métal et un semiconducteur de type  $n$  qui contient 4 niveaux de type donneur. (b) Variation de la densité de charges dans la zone de charge d'espace du semiconducteur en fonction d'une variation de potentiel appliquée à la surface du semiconducteur [95].

### 2.5.6.2 Admittance et conductance d'une barrière Schottky

On peut montrer que la présence de pièges dans la zone de charge d'espace du semiconducteur introduit une conductance  $G_T$  de la forme [96],

$$G_T = \frac{e_n^2 \omega}{e_n^2 + \omega^2} \cdot \frac{N_T}{n} \cdot A \left( \frac{\varepsilon_{SC} q_e N^+}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.178)$$

avec  $e_n$  le taux d'émission d'électrons du piège,  $\varepsilon_{SC}$  la permittivité du semiconducteur,  $N^+$  la concentration de charges fixes positives,  $A$  l'aire de la diode et  $N_T$  la concentration de pièges,  $n$  la concentration de porteurs libres et  $V$  la tension de polarisation de la diode Schottky. L'échange d'électrons entre les pièges et la bande de conduction conduit également à une variation de la capacité de la barrière Schottky de la forme,

$$C_T = \frac{e_n^2}{e_n^2 + \omega^2} \cdot \frac{N_T}{n} \cdot A \left( \frac{\varepsilon_{SC} q_e N^+}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.179)$$

D'où l'expression de l'admittance de la barrière Schottky,

$$C_T \cdot \omega = \frac{e_n^2 \cdot \omega}{e_n^2 + \omega^2} \cdot \frac{N_T}{n} \cdot A \left( \frac{\varepsilon_{SC} q_e N^+}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.180)$$

Les variations théoriques de la conductance et de l'admittance sont tracées sur la figure 2.49, où l'on peut observer que la conductance  $G_T(T)$  présente un maximum pour une température donnée que l'on va mesurer expérimentalement.

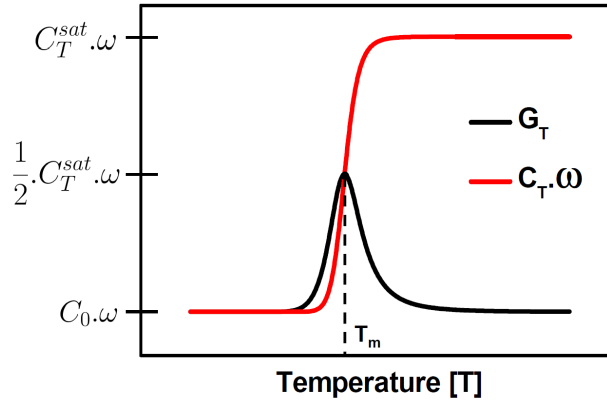


FIGURE 2.49 – Simulation des courbes  $G_T(T)$  et  $C_T(T) \cdot \omega$ .

Si l'on considère que les quantités  $n$ ,  $N_T$ ,  $N^+$  varient faiblement avec la température en comparaison de  $e_n$ , on peut montrer que le signal  $G_T(T)$  possède un maximum,

$$\frac{d}{dT} G_T(T) = 0 \quad (2.181)$$

pour :

$$\omega = e_n \quad (2.182)$$

d'où,

$$G_T(T_m) = \frac{\omega}{2} \cdot \frac{N_T}{n} \cdot A \cdot \left( \frac{\varepsilon_{SC} \cdot q_e \cdot N^+}{2 \cdot V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.183)$$

et,

$$C_T(T_m) = \frac{1}{2} \cdot \frac{N_T}{n} \cdot A \cdot \left( \frac{\varepsilon_{SC} \cdot q_e \cdot N^+}{2 \cdot V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.184)$$

On a donc,

$$G_T(T_m) = C_T(T_m) \cdot \omega \quad (2.185)$$

De plus, si l'on exprime la capacité à saturation  $C_T^{sat}$  comme la capacité de la barrière Schottky à haute température,

$$C_T^{sat} = \frac{N_T}{n} \cdot A \cdot \left( \frac{\varepsilon_{SC} \cdot q_e \cdot N^+}{2 \cdot V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.186)$$

On a alors,

$$\boxed{G_T(T_m) = G_T^{max} = \frac{1}{2} \cdot C_T^{sat} \cdot \omega} \quad (2.187)$$

De la même manière qu'en DLTS, on utilise l'expression du taux d'émission,

$$e_n = K_n \cdot \sigma_n \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.188)$$

soit,

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(K_n \cdot \sigma_n) - \frac{E_C - E_T}{k_B \cdot T} \quad (2.189)$$

Qui donne pour la température correspondant au maximum de conductance, c'est à dire pour  $e_n = \omega$ ,

$$\boxed{\ln\left(\frac{\omega}{T_m^2}\right) = \ln(K_n \cdot \sigma_n) - \frac{E_C - E_T}{k_B \cdot T_m}} \quad (2.190)$$

Les valeurs de  $T_m$  peuvent à la fois être obtenues au maximum de conductance  $G_T(T)$  (fig. 2.50a) ou à la moitié du maximum de l'admittance  $C_T(T) \cdot \omega$  (fig. 2.50b). En traçant un diagramme d'Arrhénius  $\ln\left(\frac{\omega}{T_m^2}\right)$  en fonction de  $1/k_B \cdot T$  (fig. 2.51), on pourra de la même manière que pour les analyses des spectres DLTS, obtenir la valeur de la section de capture (ordonnée à l'origine) ainsi que l'énergie  $E_C - E_T$  du piège (pente de la courbe).

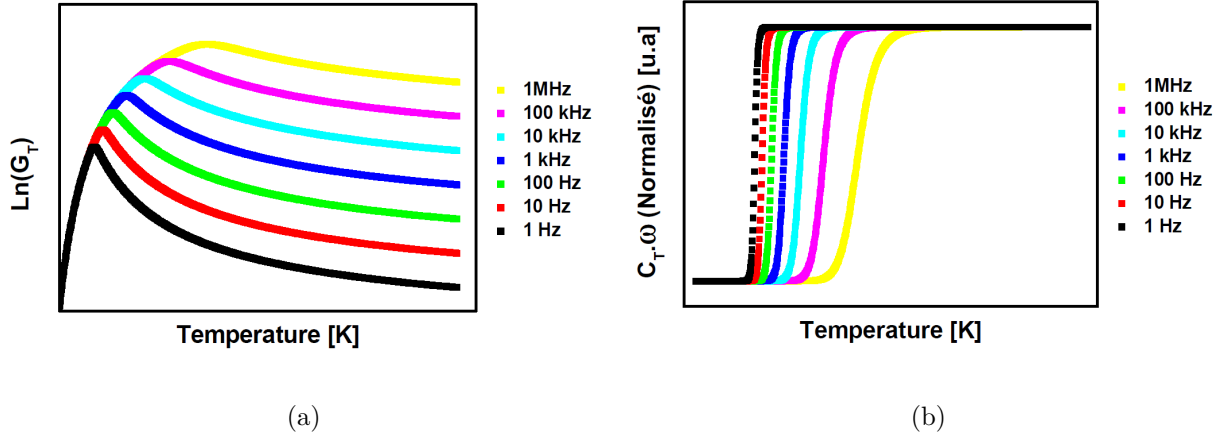


FIGURE 2.50 – Simulation des courbes de conductance (a) et d’admittance (b) à différentes fréquences, pour un échantillon possédant un niveau d’énergie  $E_C - E_T = 50 \text{ meV}$  et de section de capture  $\sigma_T = 1.10^{-15} \text{ cm}^2$ , à partir des équations 2.178 et 2.179.

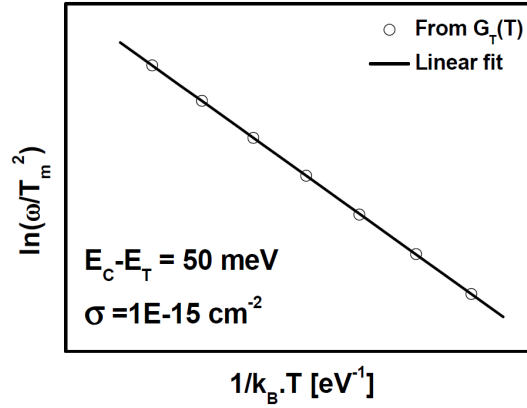


FIGURE 2.51 – Diagramme d’Arrhénius obtenu à partir des valeurs de  $T_m$  à chacune des fréquences.

### 2.5.6.3 Mise en œuvre : modèle équivalent

On définit tout d’abord l’impédance comme une fonction complexe,

$$Z = R + j.X \quad (2.191)$$

avec  $R$  la partie réelle de l’impédance qui représente la résistance en  $[\Omega]$  de la jonction et  $X$  la partie imaginaire, appelée réactance en  $[\Omega]$  de la jonction. On définit ensuite l’admittance comme l’inverse de l’impédance,

$$Y = Z^{-1} = G + i.B \quad (2.192)$$

avec  $G = R^{-1}$  la conductance en  $[S]$  et  $B = X^{-1}$  la susceptance en  $[S]$ . On va ici chercher à décrire l’admittance de notre diode Schottky à partir d’un modèle équivalent et en mesurant

la partie réelle et la partie imaginaire du signal aux bornes de la diode en réponse à une tension sinusoïdale de la forme,

$$V(t) = V_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t + \varphi) \quad (2.193)$$

Le modèle équivalent le plus simple utilisé pour décrire une diode Schottky est celui d'une capacité  $C$  en parallèle avec une résistance  $R$ , l'ensemble connecté à une résistance série  $R_s$  (fig. 2.52).

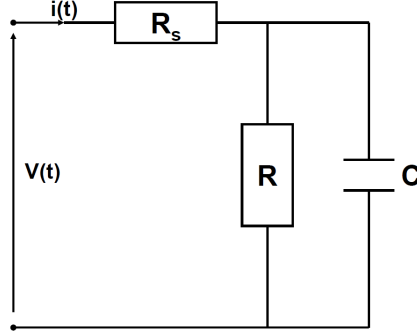


FIGURE 2.52 – Schéma électrique équivalent d'une diode.

A partir de l'impédance d'une résistance  $Z_R = R$  et de celle d'une capacité  $Z_C = \frac{1}{j \cdot c \cdot \omega}$ , on peut alors montrer que l'impédance d'un tel circuit peut s'écrire sous la forme,

$$Z = R_s + \frac{R}{1 + j \cdot R \cdot C \cdot \omega} \quad (2.194)$$

D'où l'on déduit l'expression de l'admittance de la diode,

$$Y = Z^{-1} = \frac{1 + j \cdot R \cdot C \cdot \omega}{R + R_s \cdot (1 + j \cdot R \cdot C \cdot \omega)} \quad (2.195)$$

Que l'on peut écrire sous la forme,

$$Y = \frac{1 + j \cdot R \cdot C \cdot \omega}{(R + R_s) + j \cdot R \cdot R_s \cdot C \cdot \omega} \cdot \frac{(R + R_s) - j \cdot R \cdot R_s \cdot C \cdot \omega}{(R + R_s) - j \cdot R \cdot R_s \cdot C \cdot \omega} \quad (2.196)$$

Pour obtenir finalement en utilisant une identité remarquable,

$$Y = \frac{R_s + R + R_s \cdot R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2}{(R_s + R)^2 + R_s^2 \cdot R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} + j \cdot \frac{R^2 \cdot C \cdot \omega}{(R_s + R)^2 + R_s^2 \cdot R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} \quad (2.197)$$

La partie réelle et la partie imaginaire de l'admittance nous donnent alors :

$$Re(Y) = \frac{1}{R_{eq}} = G_{eq} = \frac{1}{R} \cdot \frac{1 + \frac{R_s}{R} + R \cdot R_s \cdot (C \cdot \omega)^2}{\left(\frac{R_s}{R} + 1\right)^2 + (R_s \cdot C \cdot \omega)^2} \quad (2.198)$$

$$Im(Y) = B_{eq} = \frac{C \cdot \omega}{\left(\frac{R_s}{R} + 1\right)^2 + (R_s \cdot C \cdot \omega)^2} = \omega \cdot C_{eq} \quad (2.199)$$



Ce qui revient finalement à utiliser pour décrire notre système une simple capacité  $C_{eq}$  en parallèle avec une résistance  $R_{eq}$  (fig. 2.53).

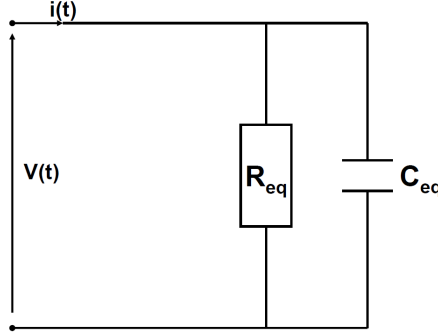


FIGURE 2.53 – Schéma électrique équivalent simplifié d'une diode.

De plus, si  $R_S \ll R$  et si  $(R_S.C.\omega)^2 \ll 1$ ,  $C_{eq}$  peut être approximée à  $C$  et  $R_{eq}$  à  $R$ . Dans la pratique on utilisera donc un pont de mesure d'impédance en mode capacité et résistance parallèle. Ainsi on mesurera directement la partie réelle ( $R$ ) et la partie imaginaire ( $C$ ) de la réponse du système (diode Schottky) au signal alternatif  $V(t)$ . La gamme de fréquence accessible par l'équipement utilisé s'étend d'environ  $20Hz$  à  $2MHz$ .

## 2.6 Tableau récapitulatif

Nous avons résumé dans le tableau suivant les informations qu'il est possible de déduire des différentes techniques de caractérisation électrique que nous avons vu dans ce chapitre et que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit, en commençant par l'étude du dopage résiduel de type  $n$  de ZnO massif.

Technique	Grandeur accessible	Symbole (type $n$ )	Contacts
Effet Hall et Résistivité	Densité et type de porteurs	$n$	ohmique
	Mobilité des porteurs	$\mu_n$	
	Concentration des donneurs majoritaires	$N_D$	
	Compensation	$N_A$	
C(V)	Énergie d'ionisation des niveaux majoritaires	$E_D^d$	Schottky
	Profil de concentration de dopants	$N_D - N_A(W)$	
	Type du semiconducteur ( $n$ ou $p$ )	-	
DLTS	Énergie des centres profonds	$E_C - E_T$	Schottky
	Profil de concentration des centres profonds	$N_T(W)$	
	Section de capture des centres profonds	$\sigma_T$	
Spectroscopie d'admittance	Énergie des niveaux d'impuretés	$E_C - E_T$	Schottky
	Section de capture des centres profonds	$\sigma_T$	

TABLE 2.8 – Liste des grandeurs accessibles par les différentes techniques de caractérisations électriques utilisées dans ce manuscrit.

# Chapitre 3

## Le dopage résiduel de type $n$ du ZnO massif

### Sommaire

---

<b>3.1 La synthèse du ZnO massif . . . . .</b>	<b>102</b>
3.1.1 Synthèse Hydrothermale . . . . .	102
3.1.2 Synthèse en phase vapeur . . . . .	103
<b>3.2 Préparation des échantillons . . . . .</b>	<b>104</b>
3.2.1 Conditionnement des échantillons pour l'épitaxie de ZnO . . . . .	104
3.2.2 Influence des traitements de surface . . . . .	106
<b>3.3 Origine du dopage résiduel de type <math>n</math> du ZnO . . . . .</b>	<b>108</b>
3.3.1 Les défauts intrinsèques . . . . .	108
3.3.2 Les défauts extrinsèques . . . . .	112
<b>3.4 Mesures préliminaires . . . . .</b>	<b>114</b>
3.4.1 Nature des échantillons . . . . .	114
3.4.2 Mesures de résistivité et de concentration de dopants . . . . .	116
3.4.3 Concentration et mobilité des porteurs libres . . . . .	120
3.4.4 Influence de la température des recuits post-croissance . . . . .	125
<b>3.5 Étude des niveaux profonds . . . . .</b>	<b>127</b>
3.5.1 Mesures de spectroscopie d'admittance . . . . .	127
3.5.2 Mesures d'effet Hall haute température . . . . .	129
3.5.3 Spectroscopie des niveaux d'impuretés par DLTS . . . . .	133
<b>3.6 Rôle de la nature des centres profonds sur la conductivité . . . . .</b>	<b>142</b>
3.6.1 Mobilité des porteurs . . . . .	143
3.6.2 Densité de porteurs . . . . .	144
<b>3.7 Bilan sur le dopage résiduel de type <math>n</math> du ZnO massif . . . . .</b>	<b>146</b>

---

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques d'échantillons de ZnO massifs non intentionnellement dopés, en utilisant des méthodes de caractérisations électriques complémentaires abordées dans le chapitre 2. Nous avons utilisé de manière quasiment systématique des mesures d'effet Hall et de résistivité en température, associées à des mesures C(V). De manière plus ponctuelle, nous avons également utilisé des outils de spectroscopie électrique comme la DLTS ou la spectroscopie d'admittance, pour obtenir une description

plus détaillée des niveaux d'impureté observées dans le ZnO massif et de les relier à ses propriétés de transport.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des échantillons de ZnO massif commerciaux (d'origine hydrothermale) ainsi que sur des échantillons réalisés au laboratoire (Léti) obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT) par J.-L. Santaller et R. Obrecht dont nous verrons plus en détails la synthèse dans la première section de ce chapitre [30].

Dès les premières études, nous avons également pu nous apercevoir que la préparations des échantillons (recuits, polissage, nettoyage, etc...) modifie de manière importante les propriétés de transport des échantillons. Nous verrons donc également dans ce chapitre l'ensemble des étapes intervenant dans la préparation des échantillons ainsi que leur impact sur les mesures de transport.

Enfin, après une revue rapide de la littérature concernant le dopage résiduel du ZnO nous tenterons d'expliquer au travers de nos résultats l'origine du dopage résiduel de type  $n$  des échantillons de ZnO massifs monocristallins.

## 3.1 La synthèse du ZnO massif

### 3.1.1 Synthèse Hydrothermale

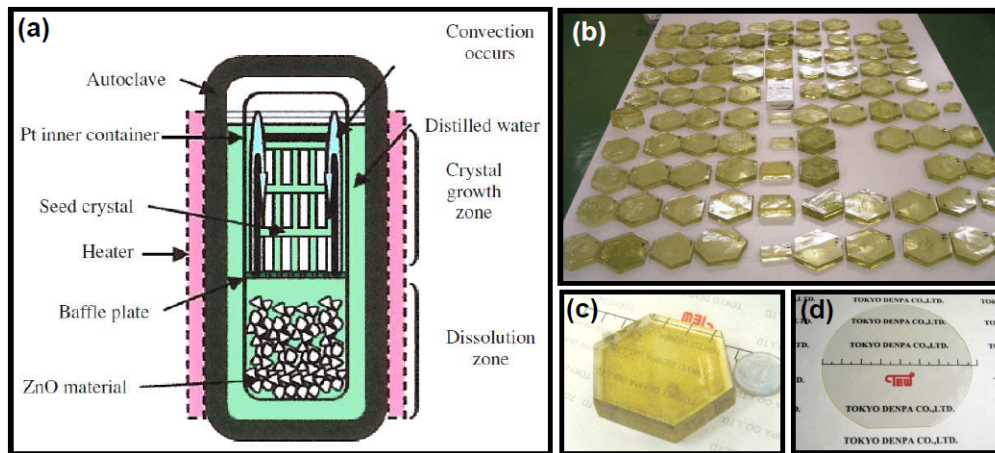


FIGURE 3.1 – Croissance hydrothermale : (a) Configuration de croissance en autoclave. (b) Cristaux de ZnO 2-pouces obtenus dans un seul essai de croissance. (c) Cristal de ZnO 2-pouces orienté suivant l'axe  $c$ . (d) Wafer de ZnO 3-pouces orientés suivant l'axe  $c$ . [16–19]

La plupart des cristaux disponibles commercialement proviennent de croissances par synthèse hydrothermale. La croissance est réalisée dans une autoclave, à partir d'un germe de ZnO ou « seed crystal » (fig. 3.1a), plongé dans des solvants minéraux en solution aqueuse, comme LiOH, NaOH ou KOH [19], dans lesquels on introduit de la poudre de ZnO dans des conditions de température et de pression importantes (300 à 400 °C et 40 à 150 Mpa) proches des conditions critiques de l'eau [16–18]. Les cristaux obtenus par cette méthode (fig. 3.1c) sont de très bonne qualité cristalline, en raison d'une croissance lente proche de l'équilibre thermodynamique (température constante) et de grande dimension (3 pouces actuellement)

[17]. Cependant, les substrats hydrothermaux (fig. 3.1d) présentent des concentrations d'impuretés élevées, qui peuvent provenir des solutions de sels fondus, comme l'hydrogène (H), le lithium (Li) ou l'aluminium (Al), qui viennent s'ajouter aux impuretés liées à la métallurgie du Zinc (poudre) (Mg, Al, Ga, In, etc...). La vitesse de croissance est de plus très lente ( $100$  à  $200 \mu\text{m.jour}^{-1}$ ) mais est compensée par la possibilité de réaliser des croissances en parallèle, en un seul essai de croissance et à partir de plusieurs germes (Fig. 3.1b). Dans le cadre de cette thèse, principalement deux fournitures commerciales de substrats hydrothermaux ont été étudiées : des échantillons provenant des sociétés [Tokyo Denpa](#) (Japon) et [Crystec](#) (Allemagne). Cette dernière ne réalise pas la croissance, mais commercialise des cristaux de ZnO de la société Mineral Ltd (Russie).

### 3.1.2 Synthèse en phase vapeur

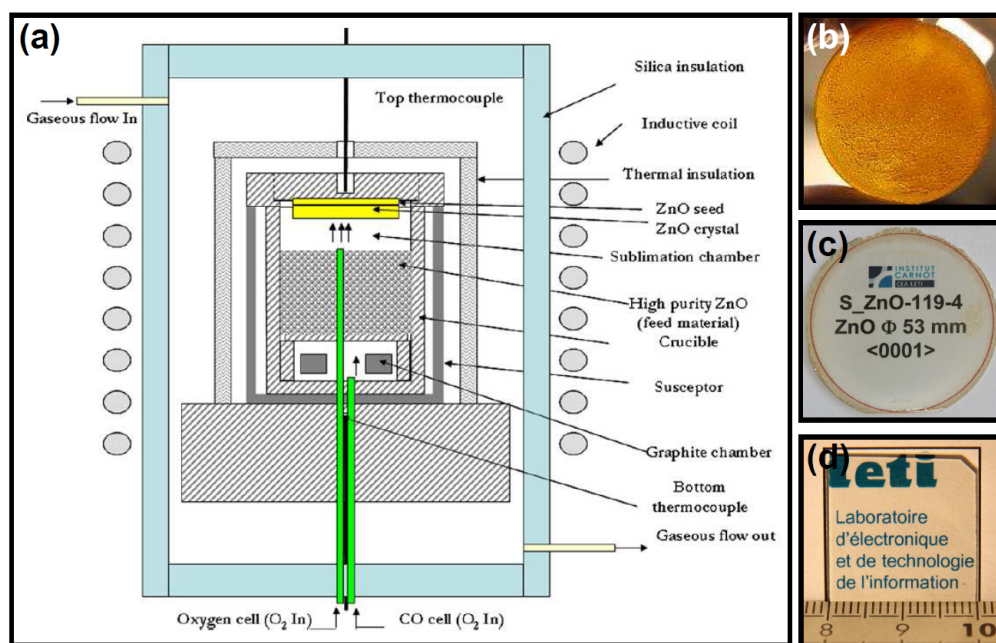


FIGURE 3.2 – (a) Configuration de croissance CVT, (b) Lingot non recuit de ZnO monocristallin. (c) Wafer de ZnO monocristallin orienté suivant l'axe c après découpe et recuit. (d) Substrats recuits  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  orienté suivant l'axe c [30].

Dans le cadre du projet Carnot Éclairage, et afin de permettre la maîtrise de l'ensemble des briques technologiques permettant la réalisation de dispositifs électroluminescents à base de ZnO, une méthode de croissance de ZnO massif a été développée au sein du laboratoire. Le choix s'est porté sur une technique alternative aux deux méthodes décrites précédemment. Il s'agit d'une méthode dite « CVT » (Chemical Vapor Transport) (fig. 3.2) [23–30]. Le procédé de croissance est basé sur une réaction de sublimation de ZnO (poudre) assisté par un activateur de sublimation (CO) [30]. Le transport de matière se fait par l'intermédiaire d'un gradient thermique. Ainsi en plaçant un germe (substrat) dans la zone « froide » du réacteur, on obtient une croissance épitaxiale de ZnO massif.

Cette méthode de croissance permet d'obtenir des échantillons monocristallins ayant de très bonnes propriétés électriques et structurales [30, 97–100] et à d'ailleurs fait l'objet d'un

brevet [WO 2009/125009 A1]. Outre les impuretés résiduelles liées à la métallurgie du zinc, on retrouve cependant dans les cristaux des concentrations importantes, d'hydrogène et de carbone provenant de la réaction de synthèse assistée chimiquement par le monoxyde de carbone (CO).

La croissance se fait à une température relativement basse ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) vis à vis de la technique en bain fondu ( $2000^\circ\text{C}$ ) et à pression réduite. La vitesse de croissance est également très élevée ( $50$  à  $300\ \mu\text{m.h}^{-1}$ ) par rapport aux autres techniques de croissance et peut être étendue à des substrats de grande dimension (2 pouces actuellement). L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la nécessité d'avoir au départ des substrats de grande dimension et de très bonne qualité cristalline.

La société [Eagle Picher](#) (USA) a travaillé également sur le développement d'une méthode de croissance similaire, dite « SPVT » (Seeded Physical Vapor Transport), et récemment transférée à la société [Zn Technology](#) (USA). Le procédé de croissance est basé sur une réaction d'évaporation de zinc métallique en atmosphère réductrice ( $\text{H}_2$ ), puis d'un transport via ce même gaz porteur/réducteur ( $\text{H}_2$ ) vers une zone oxydante ( $\text{O}_2$ ) où est placé le germe (substrat). Cependant aucune société ne commercialise de substrats obtenus par ce type de croissance. Les échantillons CVT étudiés dans cette thèse, sont donc tous issus de cristaux fabriqués au Létì.

Après cette description générale des procédés de synthèse des échantillons de ZnO que nous allons étudier dans ce chapitre, nous allons maintenant voir les étapes technologiques intervenant dans la préparation des échantillons de ZnO qui sont destinés à servir de substrat lors de l'építaxie des structures électroluminescentes (LED).

## 3.2 Préparation des échantillons

### 3.2.1 Conditionnement des échantillons pour l'építaxie de ZnO

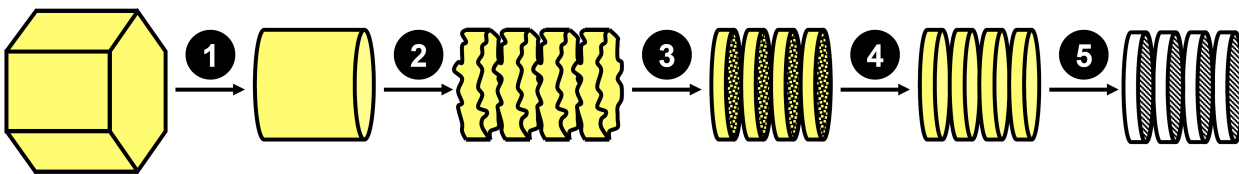


FIGURE 3.3 – Ensemble des étapes intervenant dans le conditionnement des échantillons destinés à la croissance par építaxie. (1) Carottage du lingot de croissance. (2) Découpe à la scie à fil. (3) Rodage, doucissage et polissage. (4) Nettoyage. (5) Recuit(s).

La synthèse de ZnO massif, par voie hydrothermale ou CVT, permet d'obtenir des lingots de relativement grande dimension (actuellement aux alentours de 3 pouces) et de plusieurs centimètres d'épaisseurs. La première étape du conditionnement des échantillons consiste donc à carotter les échantillons puis à les découper en tranches, à l'aide d'une scie à fil pour obtenir des galettes ou « wafer ». Après cette étape de découpe, viennent les étapes de rodage, de doucissage et de polissage, avec différents grains de plus en plus fin, afin d'obtenir des tranches de matériaux présentant une surface plane et de faible rugosité. Enfin une dernière étape de nettoyage/gravure par voie humide et/ou sèche est nécessaire pour éliminer les

résidus de polissage. Cette étape de nettoyage/gravure permet également d'éliminer une éventuelle zone écrouie induite par le polissage à la surface des échantillons et nuisible pour l'épitaxie [101]. On obtient ainsi des substrats qui présentent une rugosité RMS de surface très faible, de l'ordre de  $3\text{\AA}$ , compatible avec une reprise de croissance par épitaxie et comparable aux meilleures valeurs des fournitures commerciales (fig.3.4) mais d'une qualité structurale de surface bien supérieure, démontrée par la qualité et la rugosité des couches épitaxiées sur les substrats ainsi préparés.

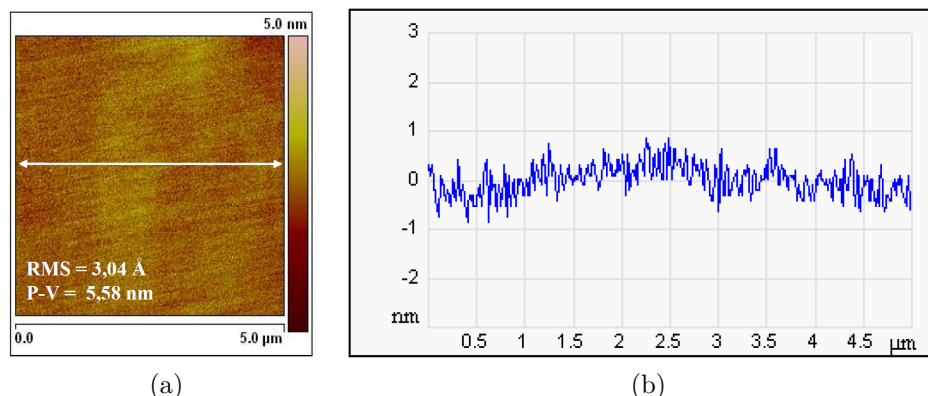


FIGURE 3.4 – Images AFM de la surface d'un substrats de ZnO (face O) après découpe, polissage et nettoyage. (a) Image topographique AFM. (b) Profil de la surface.



FIGURE 3.5 – Changement de coloration des échantillons de ZnO d'origine hydrothermale après différents recuits. (a) Avant recuit. (b) Après recuit sous oxygène. (c) Après recuit sous vapeur de zinc [26].

Enfin, les lingots ou les galettes de ZnO massifs peuvent également subir une étape de recuit qui permet en outre de relâcher une partie des contraintes internes du réseau cristallin et de corriger un éventuel écart à la stœchiométrie. On peut voir sur la figure 3.5a, que l'échantillon en sortie de croissance présente une coloration jaune orangée prononcée, attribuée à la présence de lacunes d'oxygène et/ou d'agrégats de zinc[26]. Après recuit sous oxygène, on peut remarquer sur la figure 3.5b que l'échantillon devient transparent. De plus, si l'on recuit ce même échantillon sous vapeur de zinc, on peut observer sur l'image AFM de la figure 3.5c un retour à une coloration jaune orangée, ce qui semble confirmer que la coloration jaune des échantillons est bien liée à sa stœchiométrie.

Le recuit des substrats permet également de créer une structure de surface en marches et terrasses, signe d'une bonne qualité cristalline de la surface et favorable à l'épitaxie, car elle permet de favoriser une croissance épitaxiale de qualité par avancée de marche [102]. On peut observer sur la figure 3.6 la présence de marches « bi-atomiques » d'une hauteur  $c = 5.2$



Å et d'une longueur d'environ  $0.5 \mu\text{m}$  qui correspond à une désorientation non intentionnelle d'environ 0.05 degrés.

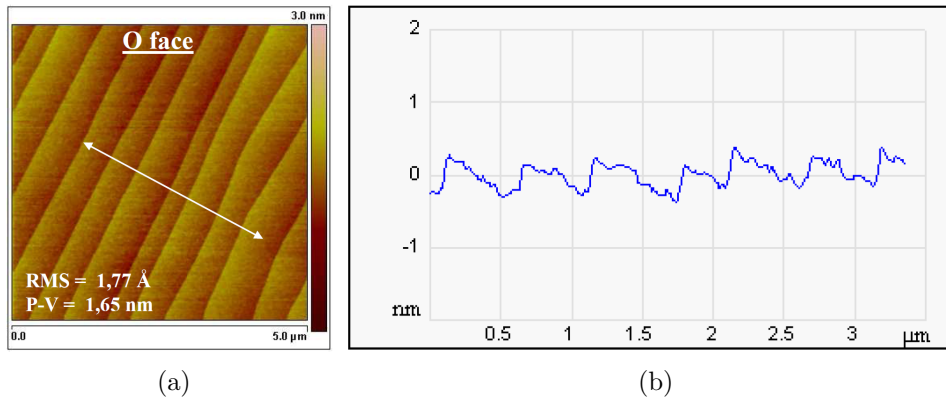


FIGURE 3.6 – Images AFM de la surface d'un substrats de ZnO (face O) après un recuit à  $1150^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure sous oxygène (après les étapes de polissage et de nettoyage) et présentant une structure de surface en marches et terrasses. (a) Image topographique AFM. (b) Profil des marches et terrasses.

L'ensemble des ces étapes de conditionnement des échantillons est récapitulé dans la figure 3.3, et permet d'obtenir des substrats dit « epi-ready », dont la surface a été optimisée afin de permettre une reprise de croissance favorable lors de l'épitaxie. Cependant, nous allons voir maintenant que ces différentes étapes de préparation des échantillons vont également avoir un rôle important sur les propriétés électriques des substrats de ZnO.

### 3.2.2 Influence des traitements de surface

Pour évaluer l'influence de ces différentes étapes intervenant dans le conditionnement des échantillons, nous avons réalisé des mesures d'effet Hall en température, qui permettent de suivre l'évolution en température de la densité de porteurs libres, après chacune des étapes suivant la découpe des échantillons, et ce sur un grand nombre d'échantillons qui ne sont pas tous rapportés ici.

Dans un premier temps, nous avons effectué une mesure d'effet Hall sur un échantillon non recuit et non poli ou « as-cut », directement après l'étape de découpe (points noirs fig. 3.7). Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus après un polissage Mecano-Chimique (CMP). Cette expérience, nous a permis de mettre en évidence l'apparition d'un canal de conduction parallèle « dégénéré » qui masque la conduction de volume à basse température (points rouges fig. 3.7).

Cependant, après une étape de nettoyage/gravure par voie humide (solvant), équivalente à celle réalisée sur l'échantillon de la figure 3.4, cette conduction parallèle est réduite de manière significative (points bleus fig. 3.7).

Enfin, grâce à un nettoyage par voie sèche à l'aide d'un plasma d'oxygène relativement doux (25 W), cette conduction parallèle induite par le polissage a pu être complètement éliminée, dans la gamme de concentration de porteurs mesurée ici, et ce de manière durable, contrairement au nettoyage précédent par voie humide (points verts fig. 3.7).

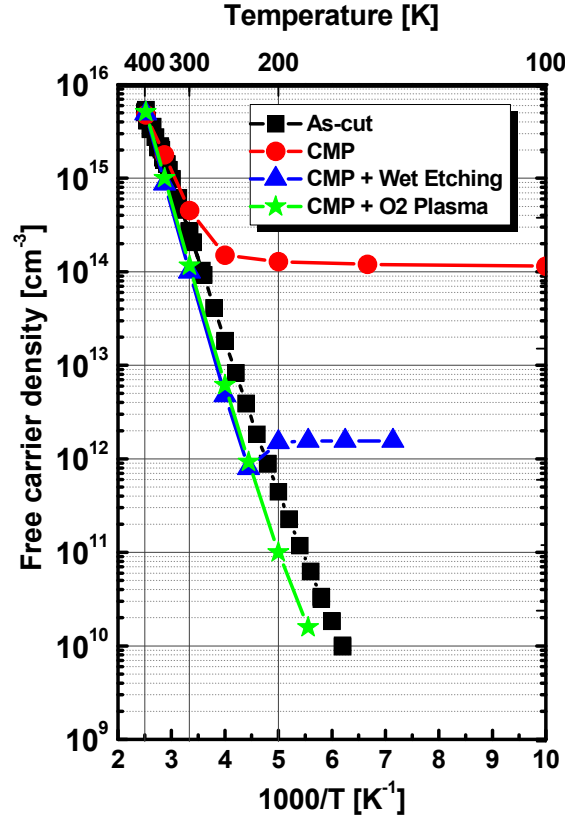


FIGURE 3.7 – Concentration de porteurs mesurée par effet Hall en température sur un échantillon de ZnO après découpe « As-cut », après polissage Mécano-Chimique (CMP) après CMP puis nettoyage par voie humide « CMP Wet Etching » et après CMP puis un plasma d’oxygène à 90 W « CMP + O2 plasma ».

L’ensemble de ces observations nous a permis de mettre en évidence le fait que ce canal de conduction parallèle est localisé à la surface de l’échantillon, puisqu’il est à la fois induite et éliminée par des traitements de surface.

Cette conduction parallèle à basse température est attribuée dans la littérature à une courbure de la bande de conduction qui entraîne une accumulation d’électrons à la surface de l’échantillon. Cette zone d’accumulation d’électrons modifie alors les propriétés de transport des échantillons à basse température jusqu’à 200K, et de manière plus importante sur la polarité O sur laquelle nous avons effectué nos mesures [103]. Cette accumulation d’électrons est attribuée, suivant les auteurs, à une accumulation d’impuretés extrinsèques de type donneur (Al, Ga et In) dans la zone proche de la surface des échantillons [104] ou à des terminaisons de surface de type hydroxyde (OH), ou encore la présence de niveaux donneurs, liés des états de surface, dans la bande de conduction du ZnO [71]. Le fait que ce canal de conduction parallèle n’apparaisse pas sur l’échantillon « as-cut » pourrait d’ailleurs être compatible avec une modification de cette courbure de bande en raison de la présence d’une zone riche en défauts structuraux et qui pourrait limiter l’accumulation d’électrons.

Dans la suite, afin de limiter l’influence de ce canal de conduction parallèle, qui masque celui du volume à basse température, nous utiliserons donc systématiquement soit des échan-



tillons « as-cut », soit des échantillons polis après un traitement par plasma d'oxygène à 25 W. Mais avant de discuter de nos résultats expérimentaux, nous allons d'abord donner un rapide aperçu de la littérature concernant l'origine du dopage résiduel de type  $n$  du ZnO

### 3.3 Origine du dopage résiduel de type $n$ du ZnO

Le ZnO « as-grown » est un matériau systématiquement de type  $n$ , quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cette conductivité de type  $n$  est dans la littérature à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques. Cependant, en fonction des conditions d'élaboration et des recuits post-croissance, nous verrons par la suite que le dopage résiduel des échantillons de ZnO peut être très différent. La conductivité des échantillons est parfois associée à des niveaux d'impuretés peu profonds « shallow » ou parfois à des niveaux plus profonds « deep ». Nous allons voir dans cette section, quels sont les défauts intrinsèques, ou extrinsèques pouvant être à l'origine des ces différents niveaux dans la bande interdite du ZnO.

#### 3.3.1 Les défauts intrinsèques

Les défauts ponctuels intrinsèques, ou natifs, sont des imperfections du réseau cristallin qui mettent en jeu uniquement les éléments constitutifs de ce réseau. Ces défauts natifs peuvent affecter de manière importante les propriétés électriques ou optiques des semiconducteurs, comme le dopage, le temps de vie des porteurs ou la luminescence. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Lacunes : Absence d'un atome dans le réseau :  $V_{Zn}$  et  $V_O$ .
- Interstitiels : Présence d'un atome hors du réseau :  $Zn_i$  et  $O_i$ .
- Antisites : Permutation entre deux atomes du réseau :  $Zn_O$  et  $O_{Zn}$ .

Dans le cas du ZnO (structure wurtzite), il faut noter qu'il existe deux configurations possibles pour les défauts interstitiels : en site tétraédrique ou octaédrique. Cependant, toujours dans le cas du ZnO, la configuration tétraédrique n'est théoriquement pas stable, ni pour le zinc ni pour l'oxygène, et nous ne considérerons donc ici que la configuration octaédrique des interstitiels [105, 106]. On peut également classer les défauts ponctuels en fonction de leur type, donneur ou accepteur, qui va dépendre de leur état de charge :

- Les défauts donneurs :  $V_O$ ,  $Zn_O$  et  $Zn_i$
- Les défauts accepteurs :  $V_{Zn}$ ,  $O_{Zn}$  et  $O_i$

A partir de méthodes de calculs ab-initio, du type premier principe ou « first-principles studies », basés sur les lois fondamentales de la physique, on trouve dans la littérature de nombreux travaux théoriques concernant les énergies de formation de ces défauts intrinsèques ainsi sur leurs énergies de transitions [15, 107–115]. La majorité de ces calculs sont réalisés dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle ou « density functional theory » (DFT) avec différentes approximations, permettant notamment de corriger le problème récurrent de l'énergie du gap. Nous ne verrons pas ici le détail de ces calculs, mais uniquement les résultats généraux obtenus par ces méthodes ab-initio.

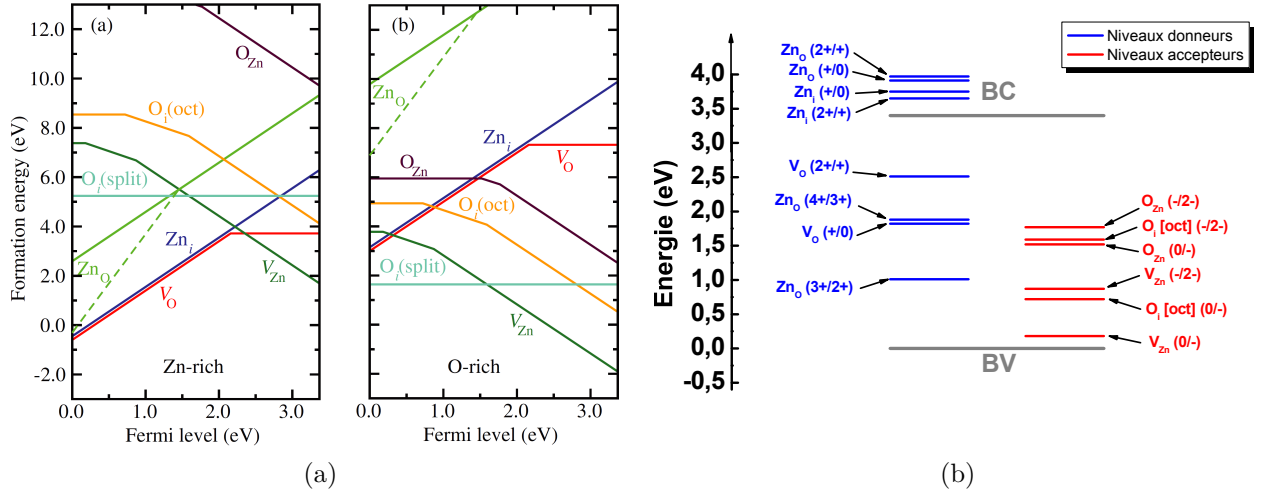


FIGURE 3.8 – (a) Énergies de formations des défauts intrinsèques dans le ZnO en fonction du niveau de Fermi et de l’abondance en éléments constitutifs du réseau cristallin (riche zinc et riche oxygène). (b) Énergies de transition des défauts natifs dans le ZnO. [114].

Sur la figure 3.8a est représenté un résultat extrait d’un article de A. Janotti et C. G. Van deWalle [114], où l’on peut voir l’énergie de formation des défauts, en fonction de la position du niveau de Fermi et de l’abondance en espèces constitutives du cristal (ZnO), dont les deux cas limites sont appelés conditions « riche zinc » ou « riche oxygène ». Sur cette figure, le zéro représente le maximum de la bande de valence et la pente de chacun des segments représente l’état de charge du défaut (2–, –, 0, + ou 2+). A la lecture de ce type de diagramme, on peut obtenir principalement deux informations :

- L’énergie de formation des défauts, qui dépend de la position du niveau de Fermi et de l’abondance en éléments constitutifs du réseau lors de la formation du défaut. On lit ici directement l’énergie de formation d’un défaut (ordonnée) en fonction de son état de charge et de la position du niveau de Fermi (abscisse). Cependant sur cette figure, pour chaque type de défauts, seuls sont tracés les segments correspondant à l’état de charge ayant la plus faible énergie de formation.
- L’énergie de transition entre deux états de charge d’un même défaut qui ne dépend pas des conditions riches zinc ou riches oxygène, contrairement aux énergies de formation. A partir de la pente de la courbe on peut également connaître le type (accepteur ou donneur) du défaut. Ainsi, avec l’énergie de transition et le type du défaut on peut alors en déduire son énergie d’ionisation. Pour cela, on repère l’énergie de Fermi correspondant au changement d’état de charge du défauts (changement de pente). Les énergies de transition ainsi calculées sont récapitulées sur la figure 3.8b.

On peut retenir de manière générale, que les défauts ayant l’énergie de formation la plus basse (et donc les plus favorables), sous des conditions riches zinc, sont tous de type donneur : lacune d’oxygène  $V_O$ , zinc interstitiel  $Zn_i$  et zinc en antisite oxygène  $Zn_O$ . A l’inverse, sous conditions riches oxygène, les défauts les plus favorables sont tous de type accepteur : lacune de zinc  $V_{Zn}$ , oxygène interstitiel  $O_i$  et oxygène en antisite zinc  $O_{Zn}$ .

## Les lacunes

Parmi les défauts de type donneur, la lacune d'oxygène  $V_O$  est le défaut qui possède l'énergie de formation la plus basse, dont les états les plus stables sont l'état neutre  $V_O^0$  (dans le ZnO de type  $n$ ) et l'état doublement chargé  $V_O^{2+}$  (dans le ZnO de type  $p$ ). Ce défaut est régulièrement décrit dans la littérature comme étant à l'origine de la conductivité de type  $n$  des échantillons non intentionnellement dopés. Cependant, l'énergie de formation de ce défaut dans un matériau de type  $n$  est relativement grande, même dans des conditions riches zinc ( $\sim 3.7$  eV). De plus, l'énergie de transition de ce défaut est également relativement importante (transition  $(2+/0)$  à environ 1 eV du bas de la bande de conduction), ce qui en fait un donneur profond. La lacune d'oxygène  $V_O$  ne peut donc pas être à l'origine de la conductivité de type  $n$  des échantillons de ZnO. On peut également noter le fait que ce défaut est un centre « U-négatif », car l'énergie de la transition  $(2+/0)$  est inférieure à celle de la transition  $(+/0)$ . L'état de charge  $V_O^+$  est donc instable, quelque soit la position du niveau de Fermi (fig. 3.9).

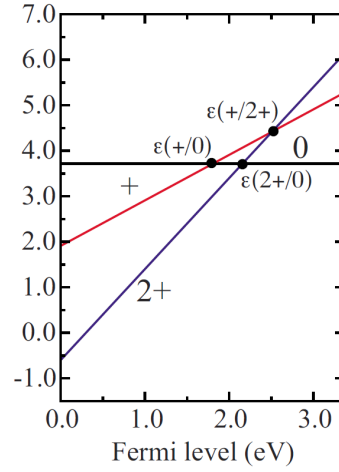


FIGURE 3.9 – Énergie de formation théorique de la lacune d'oxygène  $V_O$ , en fonction de son état de charge et de la position du niveau de Fermi (conditions riches zinc) [15, 114].

La lacune de zinc  $V_{Zn}$  est par contre le défaut de type accepteur, dont l'énergie de formation est la plus faible. Son état de charge le plus stable dans un matériau de type  $n$  est l'état doublement chargé  $V_{Zn}^{2-}$ . Il a d'ailleurs été démontré expérimentalement que la lacune de zinc  $V_{Zn}$  est le défaut accepteur prépondérant dans le ZnO [116] et qu'il joue un rôle important sur la compensation des donneurs. Les énergies de transition de ce défaut sont également importantes (transition  $(0/-) = 0.2$  eV et transition  $(-/2-) = 0.9$  eV du haut de la bande de valence), ce qui en fait un accepteur relativement profond. En raison de sa forte énergie de formation dans un matériau de type  $p$ , même dans le cas le plus favorable riche oxygène ( $\sim 3.7$  eV), la lacune de zinc ne peut malheureusement pas être à l'origine d'une conductivité de type  $p$ .

## Les interstitiels

Comme nous l'avons dit au début de cette section, il existe deux configurations possibles pour les interstitiels dans la structure wurtzite, mais en raison de la très forte énergie de

formation des défauts interstitiels en configuration tétraédrique dans le ZnO, nous ne considérons ici que la configuration octaédrique des interstitiels de zinc  $Zn_i$  et d'oxygène  $O_i$ . Il existe cependant un cas intermédiaire pour l'oxygène, noté  $O_i(split)$ , qui correspond à un interstitiel d'oxygène en position tétraédrique, associé à une déformation du réseau cristallin mais qui est électriquement inactif (pour plus de détails les articles de A. Janotti et al [15, 114]).

L'interstitiel d'oxygène  $O_i$  (octaédrique) est un défaut de type accepteur qui existe de manière stable sous forme  $O_i^-$  et  $O_i^{2-}$ , mais essentiellement sous forme doublement ionisé  $O_i^{2-}$  dans un matériau de type  $n$ . Les énergies de transitions des états  $O_i^-$  et  $O_i^{2-}$  sont respectivement à  $(0/-) = 0.7 \text{ eV}$  et  $(-/2-) = 1.6 \text{ eV}$  du sommet de la bande valence, ce qui en fait un accepteur profond. Cependant son énergie de formation est dans tous les cas supérieure à celle de la lacune de zinc  $V_{Zn}$ . Le rôle de l'oxygène interstitiel  $O_i$  sur la compensation dans les échantillons de type  $n$  sera donc négligeable en comparaison des lacunes de zinc  $V_{Zn}$ .

L'interstitiel de zinc  $Zn_i$  est un défaut de type donneur qui possède une très forte énergie de formation dans un matériau de type  $n$  ( $\sim 6 \text{ eV}$ ) dans son état de charge le plus stable  $Zn_i^{2+}$ . Il possède une énergie de transition très faible, ce qui en fait un donneur très peu profond. Il faut rajouter à cela que le zinc interstitiel  $Zn_i$ , possède une barrière à la diffusion de l'ordre de  $0.6 \text{ eV}$  pour  $Zn_i^{2+}$ , à comparer aux  $2.6 \text{ eV}$  pour  $V_O^0$ ,  $1.9 \text{ eV}$  pour  $V_O^{2+}$ ,  $1.4 \text{ eV}$  pour  $V_{Zn}^{2+}$  et  $1.1 \text{ eV}$  pour  $O_i^{2-}$ . Le zinc interstitiel  $Zn_i$  aura donc tendance à diffuser de manière importante dans le réseau cristallin pour s'associer à d'autres défauts. En raison de sa forte énergie de formation et de sa grande mobilité, le zinc interstitiel  $Zn_i$ , ne peut donc pas non plus être à l'origine de la conductivité de type  $n$  des échantillons de ZnO non intentionnellement dopés.

## Les antisites

Le zinc en site oxygène  $Zn_O$  est un défaut de type donneur stable uniquement sous forme  $Zn_O^0$ ,  $Zn_O^{2+}$  et  $Zn_O^{4+}$ . Le niveau  $Zn_O^{4+}$  est un niveau très profond avec une énergie de transition  $(4+/2+)$  à  $1.8 \text{ eV}$  du bas de la bande de conduction. Les autres états de charges  $Zn_O^0$  et correspondent à des niveaux dont les énergies de transition se trouvent dans la bande de conduction du ZnO. Cependant, le zinc en site oxygène  $Zn_O$ , quelque soit son état de charge, possède une énergie de formation trop importante dans le ZnO de type  $n$  pour avoir un rôle sur la conductivité des échantillons.

L'oxygène en site zinc  $O_{Zn}$  est un défaut de type accepteur mais dont l'énergie de formation est très supérieure aux autres défauts accepteurs  $V_{Zn}$  et  $O_i$ . Ce défaut a donc peu de chances d'exister à l'équilibre thermodynamique et a donc également un rôle négligeable sur la compensation des donneurs dans le ZnO de type  $n$ .

En résumé, d'après le résultat de ces calculs ab-initio, les défauts intrinsèques de type donneur ne peuvent pas être à l'origine de la conductivité de type  $n$  des échantillons de ZnO, en raison de leur forte énergie de transition ( $V_O$ ), et/ou de leur forte énergie de formation ( $Zn_i$  et  $Zn_O$ ) dans un matériau de type  $n$ . De la même manière, on peut noter que la lacune de zinc  $V_{Zn}$  est à l'origine d'un niveau accepteur profond, dont l'énergie de formation est la plus faible parmi les autres niveaux accepteurs, lorsque le semiconducteur est de type  $n$  surtout dans des conditions riches oxygène et peut donc jouer un rôle important sur la compensation des donneurs dans le ZnO de type  $n$  [116].

### 3.3.2 Les défauts extrinsèques

Impureté	Type	Énergie d'ionisation	Concentration*	Référence
B	Donneur	-	-	[117]
Al	Donneur	52 meV	$\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[118]
Ga	Donneur	55 meV	$\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[118]
In	Donneur	63 meV	$\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[118]
H	Donneur	35 meV	$> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[119]
Li	Amphotère	-	$> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[120, 121]
N	Accepteur	$> 400 \text{ meV}$	$> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	[122]
Cu	Accepteur	$> 700 \text{ meV}$	-	[123–125]
Si	Amphotère	-	$> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[126, 127]
C	Amphotère	-	$> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	[128, 129]

TABLE 3.1 – Liste des impuretés extrinsèques non intentionnelles les plus fréquentes dans le ZnO. \*Concentration mesurée en SIMS sur des échantillons commerciaux d'origine hydrothermale (fig. 3.10).

Étant donné que les défauts natifs décrits précédemment, ne peuvent pas être à l'origine de la conductivité de type  $n$  des échantillons de ZnO, nous allons voir maintenant le rôle des impuretés extrinsèques non intentionnelles, qui peuvent être introduites involontairement lors de la croissance du matériau. De la même manière que pour les défauts intrinsèques, sauf pour les antisites, on définit pour les défauts ponctuels extrinsèques 3 catégories :

- Substitutionnels : Présence d'une impureté A à la place d'un atome du réseau :  $A_{Zn}$  ou  $A_O$
- Interstitiels : Présence d'une impureté A en site interstitiel :  $A_i$ .
- Complexes : Impureté A associé à un (ou plusieurs) défaut intrinsèque ou à une (ou plusieurs) autre impureté (codopage)

La présence et la concentration d'impuretés dans les échantillons de ZnO va dépendre du procédé de synthèse mise en œuvre. Comme nous l'avons vu précédemment dans la section (sec. 1.2.2), les échantillons massifs commerciaux qui possèdent les meilleures qualités cristallines, sont obtenus essentiellement par voie hydrothermale, qui possède l'inconvénient d'incorporer une grande quantité d'impuretés lors la croissance. Les impuretés que l'on trouve le plus fréquemment dans ces échantillons hydrothermaux sont listées dans le tableau 3.1. On peut voir à partir des concentrations mesurées par SIMS sur ces échantillons, que l'on trouve essentiellement des éléments des groupes I (H et Li), III (Al, Ga et In) et IV (Si et C).

#### Les éléments III

Les impuretés du groupe III, comme le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In), peuvent conduire à la formation de niveaux de type donneurs dans la bande interdite du ZnO en se substituant au zinc (groupe II). On peut d'ailleurs remarquer que ces impuretés possèdent des énergies d'ionisation relativement faibles et peuvent donc potentiellement être reliées à la conductivité des échantillons de ZnO (tab. 3.1). Ces éléments sont d'ailleurs très largement utilisés pour la réalisation d'oxyde conducteurs transparents ou « Transparent Conductive Oxides » (TCO) à base de ZnO [117, 130–132].

## L'hydrogène

L'hydrogène (H) est exclusivement à l'origine de niveaux donneurs peu profonds  $H_O$  et  $H_i$ , contrairement à d'autres semiconducteurs où il est généralement amphotère, c'est à dire qu'il peut à la fois se comporter comme un donneur ou comme un accepteur. [133]. Il peut aussi exister sous forme  $(H_2)_i$  de manière stable, avec une énergie de liaison de 2.3 eV, mais il est électriquement neutre dans cette configuration. L'hydrogène sous forme  $H^+$  peut cependant s'associer à d'autres défauts comme les lacunes d'oxygène pour former également un défaut donneur peu profond  $H_i - V_O$  stable avec une énergie de liaison de l'ordre de 0.8 eV [133], ou encore être à l'origine de la passivation des accepteurs [119, 134, 135]. On peut également noter que l'hydrogène est présent en forte concentration dans la plupart des techniques utilisées pour la croissance du ZnO, comme la synthèse en phase vapeur (CVT), la synthèse hydrothermal (HT) ou le dépôt en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD). Pour l'ensemble de ces raisons, l'hydrogène est considéré dans la littérature comme un très bon candidat, au même titre que les éléments III, pour expliquer la conductivité de type  $n$  des échantillons de ZnO non intentionnellement dopés [136].

## Le lithium

Le lithium possède dans le ZnO un caractère fortement amphotère. En effet, il est stable en substitution du zinc  $Li_{Zn}$  avec une énergie d'ionisation de type accepteur de l'ordre de 0.25 eV, mais aussi sous forme interstitiel  $Li_i$  avec une énergie d'ionisation de type donneur d'environ 1.4 eV. Le lithium en interstitiel est cependant très mobile, avec une barrière à la diffusion de l'ordre de 0.6 eV comparable au zinc interstitiel. Il peut également être à l'origine de défauts complexes, électriquement inactifs mais très stables, comme  $Li_{Zn} - H$  ou  $Li_{Zn} - Li$  avec des énergies de liaisons respectives de 3 eV et 1.5 eV [120]. On peut noter également que le lithium est présent en forte concentration essentiellement dans les échantillons de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale (cf 3.1.1).

## Les éléments IV

Le silicium (Si) et le carbone (C) sont des éléments du groupe IV qui sont considérés également comme amphotères dans le ZnO. Les études concernant le rôle de ces impuretés sur les propriétés électriques du ZnO ne sont pas très nombreuses, mais certains articles concernant les oxydes conducteurs transparents très fortement dopés (TCO) semblent cependant constater une augmentation de la conductivité des échantillons de ZnO dopés avec ses éléments, ce qui a priori les classerait dans la catégorie des donneurs. Cependant, d'autres études mettent en avant un caractère amphotère de ces impuretés [126, 137], notamment le silicium, qui est d'après des calculs ab-initio donneur en substitution de zinc  $Si_{Zn}$  et accepteur en substitution de l'oxygène  $Si_O$ . [127]. Il faut également noter que le carbone est très présent dans les atmosphères de croissance par CVT ou par MOVPE. Nous verrons également plus loin que le silicium peut être présent en quantité importante à la surface des échantillons suite aux étapes de polissage des échantillons qui se font la plupart du temps en utilisant des solutions de polissage contenant de la silice colloïdale, et qu'il semble effectivement posséder un caractère amphotère dans le ZnO.

## 3.4 Mesures préliminaires

### 3.4.1 Nature des échantillons

Dans ce chapitre portant sur le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO massif, nous allons voir les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur 3 types d'échantillons différents de ZnO monocristallin :

1. Les substrats hydrothermaux « non recuits »
2. Les substrats hydrothermaux « recuits à haute température »
3. Les substrats « CVT »

#### 3.4.1.1 Les échantillons hydrothermaux

Les échantillons de ZnO monocristallins disponibles commercialement sont essentiellement issus de synthèse hydrothermale (HT). Nous avons étudié des échantillons provenant de deux fournisseurs, Crystec et Tokyo Dempa, qui propose dans leur catalogue 2 types de fournitures : des substrats « non recuits » et des substrats « recuit à haute température ».

Les échantillons « non recuits » ne subissent qu'une seule étape de polissage mécano-chimique ou « CMP », suivie éventuellement d'une étape de nettoyage/gravure.

Les échantillons recuits « haute température » sont polis une première fois par CMP de la même manière que les échantillons « non recuits » puis subissent un recuit à haute température (1400°C) pendant 2 heures. Ce recuit a pour but de faire diffuser une partie des impuretés dont la présence dans les substrats est liée au procédé de croissance hydrothermal (voir section 3.1.1). Après ce recuit de « diffusion » les échantillons subissent une deuxième étape de polissage CMP, avec un enlèvement de matière important, pour éliminer la zone proche de la surface riche en impuretés. Comme le montre les analyses SIMS de la figure 3.10, ce recuit de « purification », permet effectivement de diminuer la concentration de la plupart des impuretés. Après cette étape de « purification », les échantillons sont une nouvelle fois recuits à 1100°C pendant 2 heures pour les raisons évoquées dans la section 3.2.1, à savoir éliminer la zone écrouie induite par le polissage et obtenir une structure de surface en marches et terrasses pour favoriser l'épitaxie.

#### 3.4.1.2 Les substrats CVT

Les échantillons obtenus au laboratoire par synthèse chimique en phase vapeur (CVT) présentent l'avantage d'être beaucoup plus purs que les échantillons d'origine hydrothermale. On peut voir sur la figure 3.11 la concentration totale d'impuretés présentes dans les échantillons, mesurée par « Glow Discharge Mass Spectrometry » (GDMS). On peut d'ailleurs noter sur cette figure, que l'échantillon CVT analysé ici, présente une concentration d'impuretés bien inférieure aux échantillons d'origine hydrothermale (recuit et non recuit) et est même plus pur que la poudre de ZnO qui a servi de charge pour la croissance.



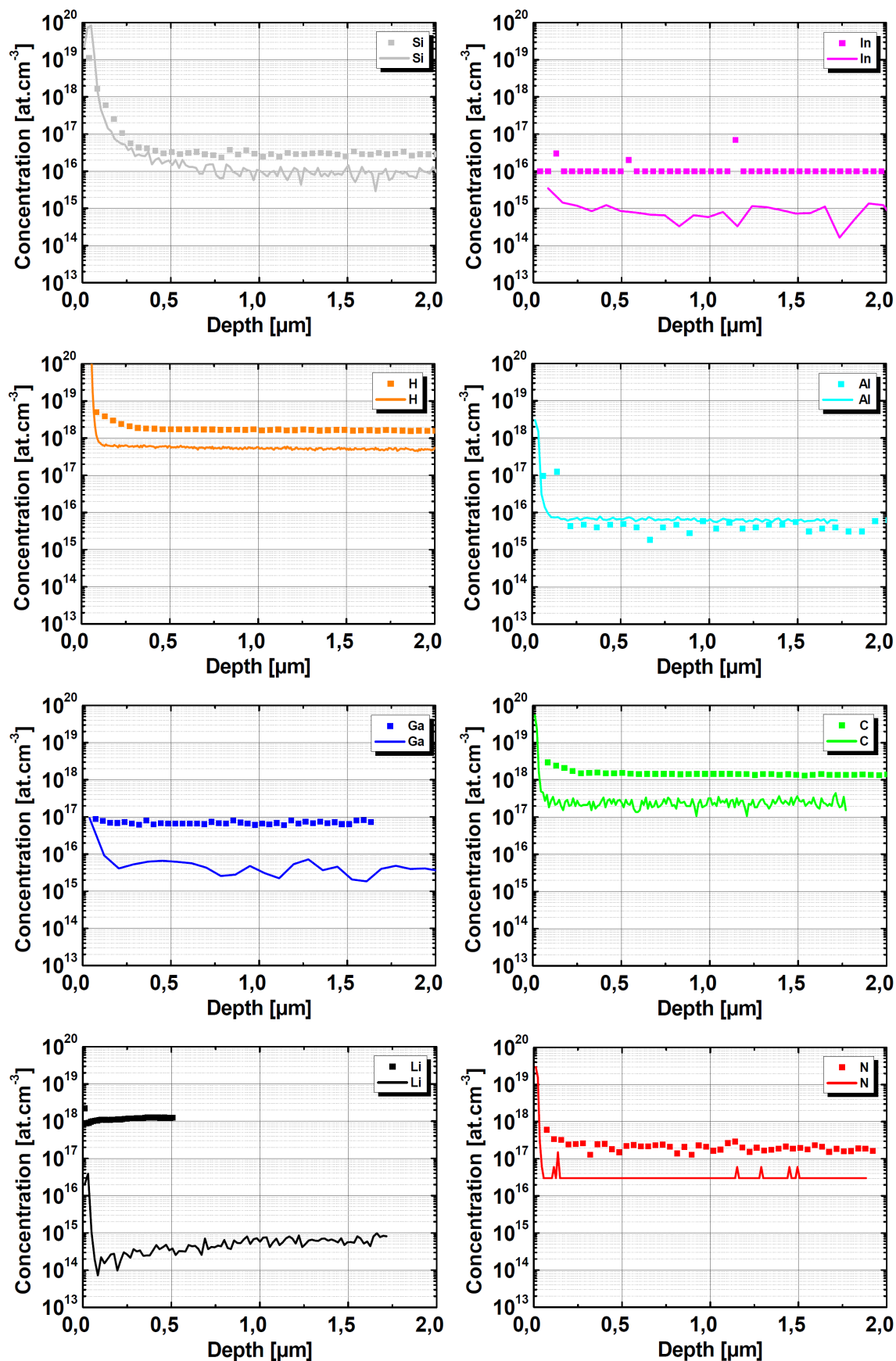


FIGURE 3.10 – Profils d'impuretés mesurés par SIMS dans des substrats de ZnO hydrothermaux (Tokyo Dempa). Avant recuit haute température (points) et après recuit haute température avec enlèvement d'une partie de la surface de l'échantillon par polissage (ligne pleine).



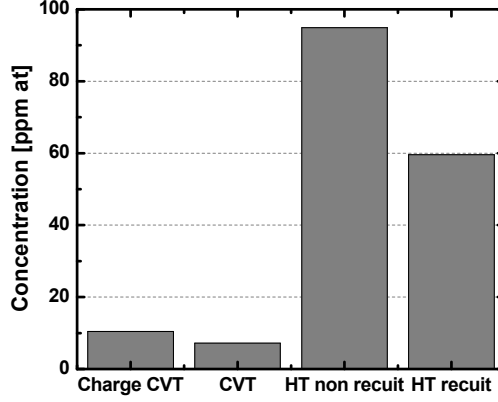


FIGURE 3.11 – Concentration totale d’impuretés mesurées par GDMS dans 4 échantillons de ZnO : poudre de ZnO utilisée comme charge de croissance CVT, échantillon obtenu par synthèse chimique en phase vapeur (CVT), échantillon hydrothermal (HT) non recuit et recuit à haute température.

### 3.4.2 Mesures de résistivité et de concentration de dopants

Nous avons réalisé ici des mesures capacité-tension, sur les substrats commerciaux d’origine hydrothermale et sur les substrats CVT fabriqués au laboratoire, pour déterminer la concentration totale de dopants  $N_D - N_A$  en  $cm^{-3}$ , à partir de la méthode  $1/C^2 = f(V)$ , décrite dans la section 2.2. Étant donné la grande dispersion des valeurs de résistivité des échantillons, il faut prendre garde lors des mesures de capacité à la fréquence de mesure utilisée.

En effet, lorsque l’échantillon est très résistif, la diode Schottky peut être décrite par un modèle électrique équivalent constituée d’une résistance et d’une capacité en série qui constitue alors un filtre passe bas dont la fréquence de coupure est donnée par la relation suivante :

$$f_{coupure} = \frac{1}{2.\pi.R_s.C} \quad (3.1)$$

Avec  $R_s$  la résistance série, déduite du régime linéaire des caractéristiques  $I(V)$ , et  $C$  la capacité de la diode Schottky pour une tension de polarisation nulle  $C(0)$ . On peut ainsi attribuer à chacun des échantillons une fréquence de coupure qu’il ne faudra pas dépasser lors de la mesure  $C(V)$ . Si ce n’est pas le cas, les mesures de concentration de dopants  $N_D - N_A$  risqueront d’être erronées et pourront notamment devenir dépendantes de la fréquence de mesure. Dans le cadre d’échantillons très résistifs, une solution peut consister à chauffer légèrement l’échantillon afin de diminuer la résistance série de la jonction par augmentation de la quantité de porteurs libres.

Nous avons également réalisé sur ces échantillons, des mesures résistivité 4 pointes collinéaires pour déterminer leur résistivité à température ambiante en  $\Omega.cm$ . La valeur de résistivité  $\rho$  est obtenue à partir de la mesure de résistance carré  $R_{\square}$  ou « sheet resistance » et de la dimension des échantillons (voir section 2.3.3.3).

Les valeurs de concentration de dopants  $N_D - N_A$  et de résistivité à température ambiante, obtenus sur un ensemble représentatif d'échantillons sont listées dans le tableau 3.2.

Échantillon	Recuit	$\rho_{RT}$ [ $\Omega.cm$ ]	$\overline{N_D - N_A}$ [ $cm^{-3}$ ]
Échantillons hydrothermaux (HT)			
#1	non	$8.2 \times 10^3$	$7.5 \times 10^{16}$
#2	oui	$7.9 \times 10^{-1}$	$8.8 \times 10^{17}$
#3	oui	5.4	$6.1 \times 10^{16}$
Échantillons CVT			
#4	non	61.4	$7.8 \times 10^{15}$
#5	non	71.0	$6.1 \times 10^{15}$
#6	non	66.8	$5.4 \times 10^{15}$

TABLE 3.2 – Résistivité  $\rho$  et concentration moyenne de dopants  $\overline{N_D - N_A}$  de substrats de ZnO monocristallins hydrothermaux (HT) et CVT.

D'après les résultats des mesures  $C(V)$ , on peut remarquer que la concentration moyenne de dopants  $\overline{N_D - N_A}$  est environ 10 à 100 supérieure pour les échantillons d'origine hydrothermale (HT) que pour les échantillons obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT). Cette différence est directement liée à la plus grande pureté des échantillons CVT observée à partir des mesures GDMS.

On peut également remarquer une différence de résistivité d'un facteur 1000 environ entre les échantillons hydrothermaux « non recuits » et « recuits à haute température ». Les échantillons non recuits ont une résistivité de l'ordre du  $k\Omega.cm$  alors que celle des échantillons recuits est plutôt de l'ordre de 1 à 10  $\Omega.cm$ . La résistivité des échantillons CVT est intermédiaire, aux alentours de 65  $\Omega.cm$  (tab. 3.2).

Il semble donc d'après ces observations qu'il existe une grande différence de résistivité et de concentration de dopants en fonction de l'origine des substrats et d'éventuels recuits post-croissance. Pour connaître plus en détails les propriétés électriques de ces différents échantillons, hydrothermaux non recuits, hydrothermaux recuits et substrats CVT, nous avons ensuite réalisé des mesures d'effet Hall en température sur l'ensemble de ces échantillons.

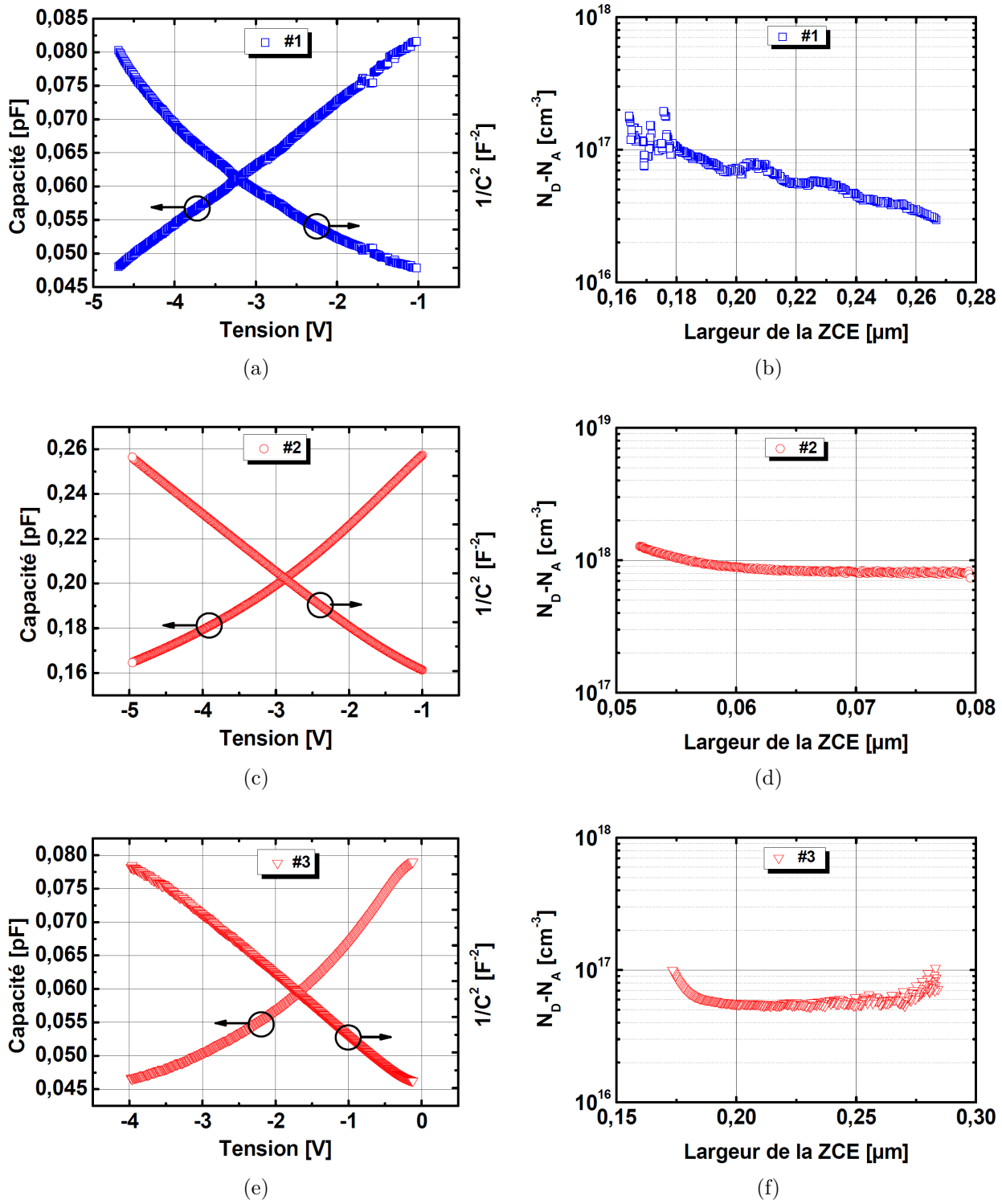
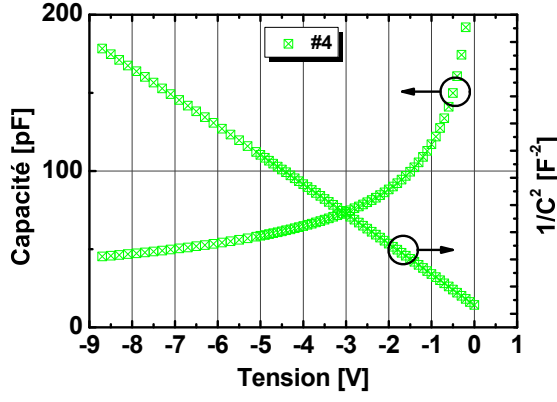
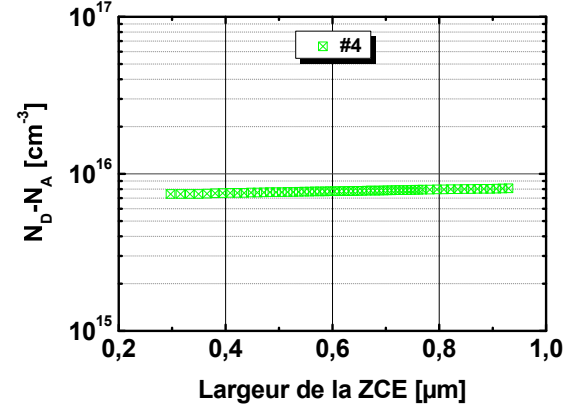


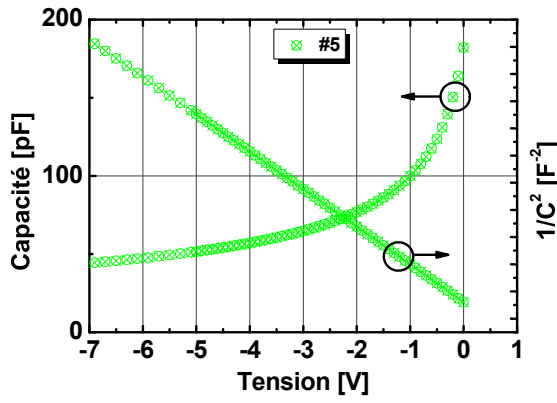
FIGURE 3.12 – Mesures  $C(V)$  et concentration de dopants  $N_D - N_A$  d'échantillons de ZnO monocristallins hydrothermaux non recuit (bleu) et recuits (rouge).



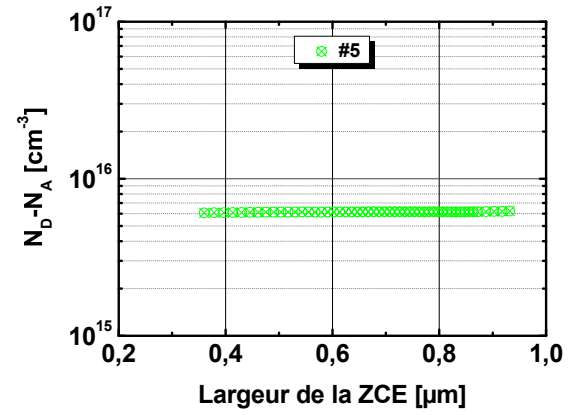
(a)



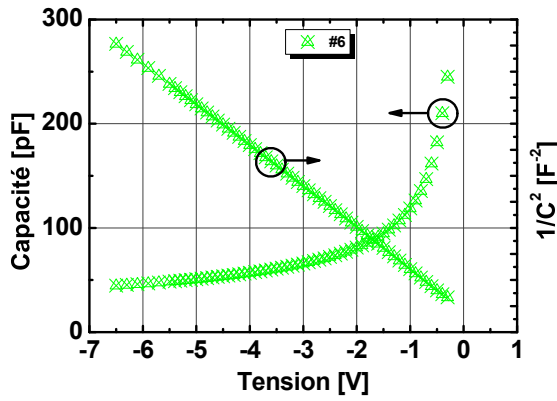
(b)



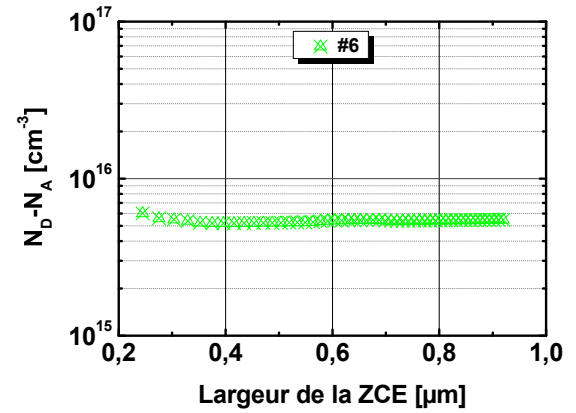
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE 3.13 – Mesures  $C(V)$  et concentration de dopants  $N_D - N_A$  d'échantillons de ZnO monocristallins obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT).

### 3.4.3 Concentration et mobilité des porteurs libres

#### 3.4.3.1 Échantillons hydrothermaux

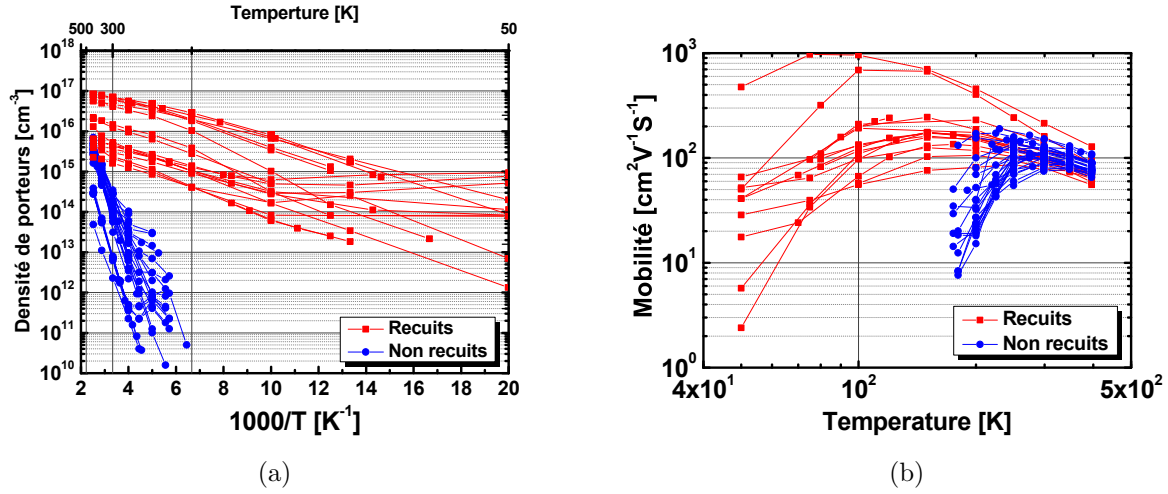


FIGURE 3.14 – Mesure d’effet Hall en température sur des échantillons de ZnO d’origine hydrothermale recuits (rouge) et non recuits (bleu). (a) Densité de porteurs libres en fonction de  $1000/T$ . (b) Mobilité des porteurs libres en fonction de la température.

A partir des mesures d’effet Hall (et de résistivité) en température [50-400K] réalisées sur un grand nombre de substrats commerciaux d’origine hydrothermale (fig. 3.14), nous avons bien identifié de manière systématique un dopage de type  $n$  des ces échantillons. On retrouve également la différence de comportement importante constatée précédemment entre les échantillons hydrothermaux « recuits » et « recuits à haute température ». A première vue, on peut remarquer que la conductivité des échantillons non recuits est gouvernée par un niveau relativement profond ou « deep » (points bleus sur la figure 3.14a) en comparaison des échantillons recuits (points rouges sur la figure 3.14a). Ceci peut expliquer la grande différence de résistivité mesurée précédemment entre ces deux types d’échantillons. En effet, l’apparition de ce niveau « shallow », associée à une densité de porteurs libres plus importante dans le cas des échantillons recuits se traduit par une chute importante de la résistivité des échantillons (d’un facteur 1000 environ à température ambiante).

Concernant la mesure de mobilité de la figure 3.14b, on peut remarquer une mobilité maximale (à basse température) légèrement supérieure dans le cas des échantillons recuits (points rouges). On a donc à la fois dans ces échantillons recuits, plus de porteurs et une mobilité plus grande que les échantillons non recuits.

Au regard de ces premiers résultats, une question se pose : comment la conductivité des échantillons a-t-elle pu changer de manière aussi importante après une étape de recuit à haute température (1400°C). Pour décrire de manière quantitative ce changement de conductivité des échantillons, nous avons réalisé un ajustement de la concentration de porteurs libres en fonction de la température, en utilisant un algorithme de « Levenberg-Marquardt » [138] implémenté dans le logiciel d’analyse scientifique « OriginLab », et en considérant une équation de neutralité électrique à 1 donneur décrite dans la section 2.4.1 du chapitre 2 (eq. 2.90). On considère ici 3 paramètres : la compensation  $N_A$  ainsi que la concentration  $N_D$  et l’énergie  $E_d$  du niveau donneur considéré. Les résultats ainsi obtenus sont listés dans le tableau 3.3.

Cependant, nous avons vu dans le chapitre 2, que la compensation est difficile à évaluer d'après l'évolution en température de la densité de porteurs mais peut être obtenue de manière précise à partir de l'évolution en température de la mobilité des porteurs, en tenant compte de la diffusion des porteurs libres par les impuretés ionisées, qui est le mécanisme de diffusion prépondérant limitant la mobilité des porteurs à basse température (sec. 2.4.2). Nous avons donc effectué un ajustement des mesures de densité de porteurs en fixant la compensation, déduite des calculs de mobilité.

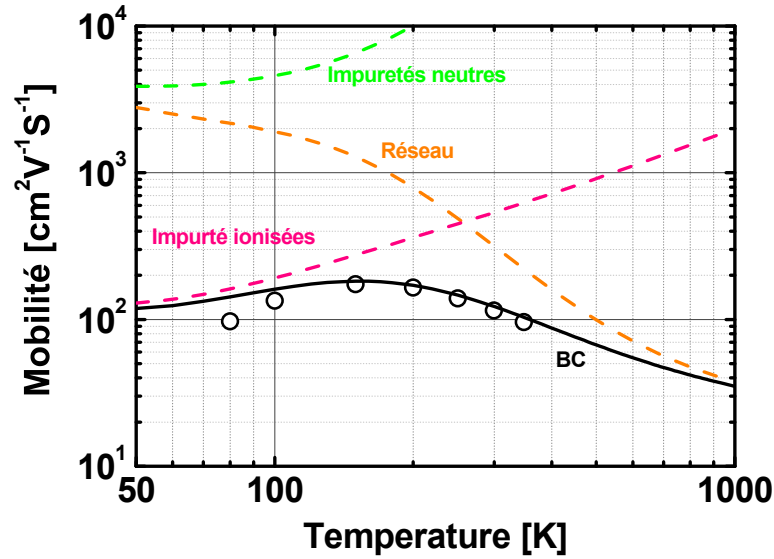


FIGURE 3.15 – Mobilité des porteurs en fonction de la température mesuré sur un échantillon recuit d'origine hydrothermale ainsi que les différents mécanismes de diffusions considérés dans les calculs de mobilité.

Il faut cependant rappeler ici que la compensation  $N_A$  que nous avons obtenu ici au travers des calculs de mobilité intervient essentiellement dans les mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées. Or la diffusion par les impuretés ionisées ne devient dominante qu'à basse température ( $T < 200K$ ).

En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.15, à haute température ce sont les mécanismes de diffusion par le réseau cristallin qui limitent la mobilité des porteurs (cf chapitre 2 section 2.4.2.4). Par contre, à basse température, ce sont les mécanismes de diffusion liés aux impuretés qui deviennent prépondérants, dont essentiellement la diffusion par les impuretés ionisées.

Or on peut voir sur l'ensemble des mesures réalisées (fig. 3.16 et fig. 3.17) que la mobilité à basse température chute de manière plus importante que d'après nos calculs. Cette baisse importante de la mobilité est attribuée à la présence d'un canal de conduction parallèle lié à la surface des échantillons.

Malgré le plasma d'oxygène à 25 W que nous avons vu dans la section 3.2.2, réalisé pour limiter l'accumulation d'électrons à la surface des échantillons, il peut subsister un canal de conduction parallèle en raison par exemple d'une concentration plus importante d'impuretés près de la surface de l'échantillon [104].

Cette conduction mixte à basse température entre les électrons de la bande de conduction et ceux accumulés à la surface de l'échantillon se traduit malheureusement par une diminution

de la précision que l'on peut avoir sur le calcul de la compensation. Nous verrons cependant par la suite qu'il est possible de tenir compte de cette conduction mixte, mais sans pour autant améliorer la précision du calcul de la compensation qui est masquée par cette conduction parallèle. Malgré cette limitation, nous avons tout de même réussi à décrire le comportement général la mobilité et de la concentration des porteurs libres en fonction de la température.

Dans le cas des échantillons non recuits (échantillons #1 à #5 de la figure 3.16), l'évolution en température de la densité de porteurs libres est linéaire et ne présente pas de changement de pente dans la gamme de concentration de porteurs libres mesurée ici ( $10^{10} < n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Cependant, à l'aide des mesures en température de la mobilité des porteurs, on obtient une valeur de compensation  $N_A$  supérieure à la concentration de porteurs libres  $n$  mesurée ici ( $N_A > n > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) (tab. 3.3). Il est donc normal de ne pas observer de changement de pente dans cette gamme de concentration de porteurs. Par ajustement de la concentration de porteurs libres, en fixant la compensation déduite du calcul de mobilité, on trouve alors que le niveau donneur profond ou « deep », responsable de la conductivité des échantillons non recuits, se trouve à environ  $330 \text{ meV}$  du bas de la bande de conduction, avec une concentration de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (tab. 3.3).

De la même manière que pour les échantillons non recuits, nous avons utilisé l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température pour déterminer la compensation de l'ensemble des échantillons recuits (échantillons #6 à #10 de la figure 3.17). On obtient alors pour ces échantillons recuits, une valeur de compensation  $N_A$  de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  comparable aux valeurs obtenues pour les échantillons non recuits (tab. 3.3). Ainsi, à partir de l'équation de neutralité avec un seul donneur (eq. 2.90) et de la valeur de la compensation déduite des calculs de mobilité en fonction de la température, on obtient une énergie d'ionisation du niveau peu profond ou « shallow » responsable de la conductivité des échantillons recuits de l'ordre de  $35 \text{ meV}$ .

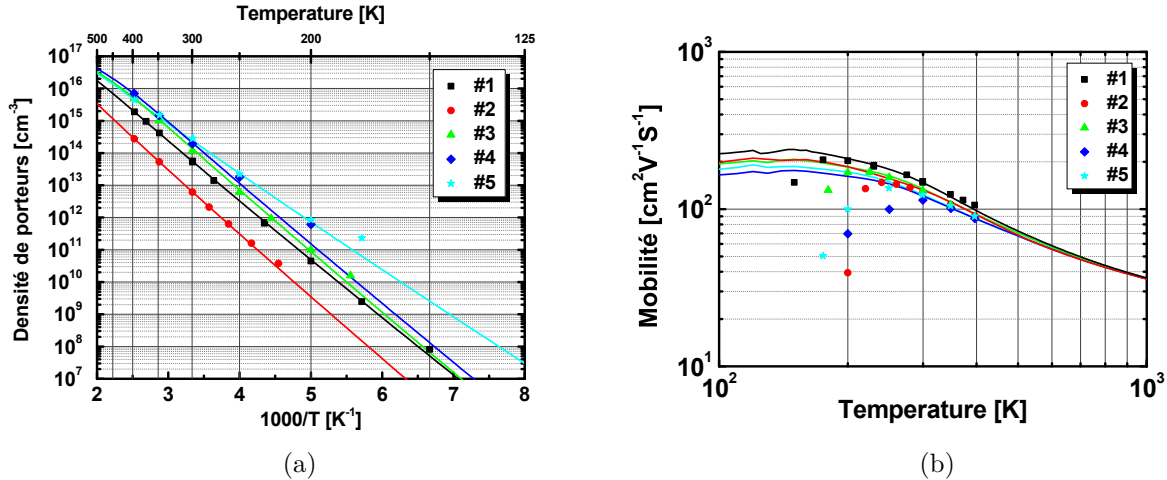


FIGURE 3.16 – Mesures d'effet Hall sur des échantillons non recuits d'origine hydrothermale. (a) Densité de porteurs libres mesurée par effet Hall (symboles) et ajustement (lignes continues) à partir de l'équation 2.90, en fonction de  $1000/T$  jusqu'à 400K. (b) Mobilité expérimentale (symboles) et calculée (lignes continues) des porteurs, en fonction de la température.

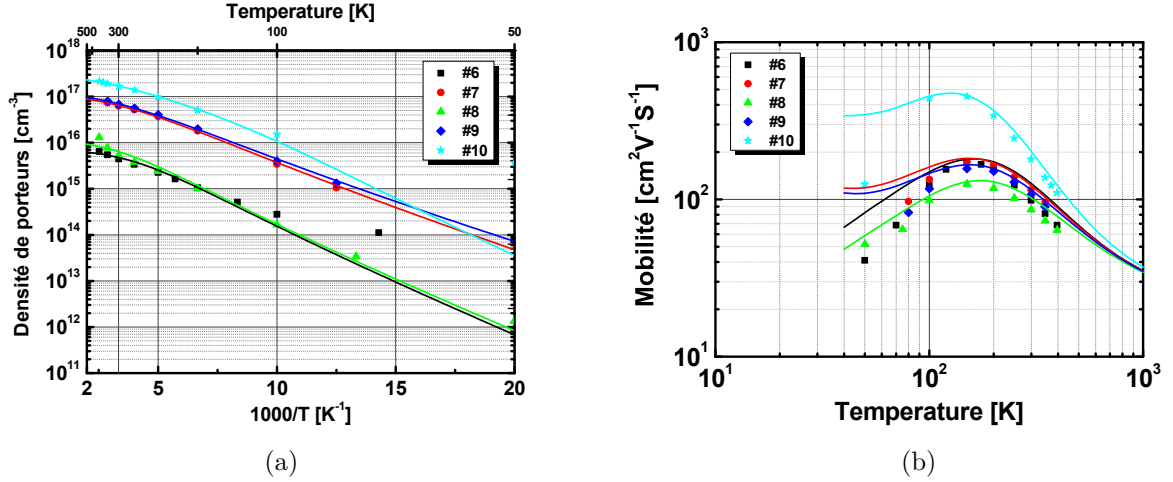


FIGURE 3.17 – Mesures d’effet Hall sur des échantillons recuits d’origine hydrothermale. (a) Densité de porteurs libres mesurée par effet Hall (symboles) et ajustement (lignes continues) à partir de l’équation 2.90, en fonction de  $1000/T$  jusqu’à 400K. (b) Mobilité expérimentale (symboles) et calculée (lignes continues) des porteurs en fonction de la température.

Échantillon	$E_D^d$ [meV]	$N_D$ [cm⁻³]	$N_A$ [cm⁻³]	$N_D - N_A$ [cm⁻³]	$N_D/N_A$
Non recuits					
#1	333	$1.18 \times 10^{18}$	$9.7 \times 10^{16}$	$1.08 \times 10^{18}$	12.2
#2	357	$1.05 \times 10^{18}$	$2.5 \times 10^{17}$	$8.0 \times 10^{17}$	4.2
#3	350	$1.80 \times 10^{18}$	$3.3 \times 10^{16}$	$1.77 \times 10^{18}$	54.5
#4	343	$2.21 \times 10^{18}$	$3.5 \times 10^{16}$	$2.18 \times 10^{18}$	63.1
#5	270	$1.32 \times 10^{18}$	$2.5 \times 10^{17}$	$1.07 \times 10^{18}$	5.3
Recuits					
#6	38	$2.12 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{15}$	1.01
#7	29	$4.67 \times 10^{17}$	$3.6 \times 10^{17}$	$1.07 \times 10^{17}$	1.3
#8	37	$3.41 \times 10^{17}$	$3.3 \times 10^{17}$	$1.10 \times 10^{16}$	1.03
#9	27	$5.39 \times 10^{17}$	$4.2 \times 10^{17}$	$1.19 \times 10^{17}$	1.3
#10	42	$3.32 \times 10^{17}$	$6.0 \times 10^{16}$	$2.72 \times 10^{17}$	5.5

TABLE 3.3 – Paramètres de l’équation de neutralité à 1 donneur (eq. 2.90) : compensation  $N_A$ , concentration  $N_D$  et énergie  $E_D^d$  du niveau donneur, calculés à partir de l’ajustement de l’évolution en température de la densité et de la mobilité des porteurs libres mesurées par effet Hall sur des échantillons d’origine hydrothermale.

Dans la littérature, on retrouve dans plusieurs études cette différence importante de conductivité entre les échantillons hydrothermaux recuits et non recuits sur lesquels des mesures d’effet Hall mettent en évidence une conductivité associée à un niveau « deep » avant recuit et à un niveau « shallow » après recuits [139, 140].



Le niveau « shallow » est mesuré dans la littérature entre 25 et 75  $meV$  du bas de la bande de conduction [5, 97, 140–148] et est attribué suivant les auteurs à l’hydrogène interstitiel  $H_i$ , le zinc interstitiel  $Zn_i$ , à de l’aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$ , ou encore à des complexes comme  $V_O - H$  ou  $Zn_i - N_O$  [140, 142, 146, 149].

Le niveau « deep » est mesuré entre 280 et 330  $meV$  du bas de la bande de conduction [6, 103, 139–141, 147–153] et est systématiquement majoritaire dans le cas des échantillons non recuits d’origine hydrothermale. Ce niveau est souvent attribué à des défauts intrinsèques, comme la lacune d’oxygène  $V_O$ , ou lithium en interstitiel  $Li_{Zn}$  mais son origine reste cependant encore sujet à débat [149, 154, 155].

On peut remarquer à partir de ces mesures préliminaires réalisées sur des échantillons hydrothermaux commerciaux que le comportement électrique des échantillons est fortement modifié par l’étape de recuit à haute température. On peut également noter que le recuit de « purification » a effectivement permis de diminuer la concentration de dopants dans les échantillons (malgré une augmentation de la conductivité), en accord avec les analyses SIMS de la figure 3.10.

Afin de comprendre l’influence des impuretés sur la conductivité des échantillons, nous avons dans un second temps étudié des échantillons obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT) réalisés au laboratoire (Léti) qui possèdent une pureté supérieure aux échantillons hydrothermaux commerciaux.

### 3.4.3.2 Échantillons CVT

La figure 3.18 représente l’évolution en température de la concentration et de la mobilité des porteurs libres mesurée par effet Hall sur des échantillons obtenus par synthèse chimique en phase vapeur (CVT).

De la même manière que précédemment, nous avons d’abord utilisé la dépendance en température de la mobilité des porteurs pour déterminer la compensation, et ensuite ajuster l’évolution de la concentration de porteurs libres en fonction de la température, toujours en utilisant l’équation de neutralité dans le cas d’un seul donneur (eq. 2.90).

Ainsi à partir des calculs de mobilité (fig. 3.18b) on obtient, pour les 5 échantillons listés dans le tableau 3.4, des valeurs de compensation  $N_A$  de l’ordre  $10^{14}$  -  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , dix à cent fois plus faibles que les valeurs obtenues pour les échantillons hydrothermaux. On trouve d’ailleurs des mobilités maximales vers 60-100K de l’ordre de  $1000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ , supérieures aux échantillons hydrothermaux recuits ( $< 500 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) et non recuits ( $\sim 100 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ).

A partir de l’ajustement de la densité de porteurs libres en fonction de la température (fig. 3.18a), on obtient une énergie du niveau donneur responsable de la conductivité des échantillons CVT de l’ordre de 40  $meV$ , comparable aux échantillons hydrothermaux recuits, mais en concentration beaucoup plus faible.

On retrouve dans la littérature des valeurs de mobilité élevée et de compensation relativement faible, vis à vis des échantillons hydrothermaux, certainement en raison d’une plus grande pureté des échantillons obtenus par synthèse chimique en phase vapeur. On retrouve également dans la littérature la même énergie d’ionisation de l’ordre de 40  $meV$  [149, 156].

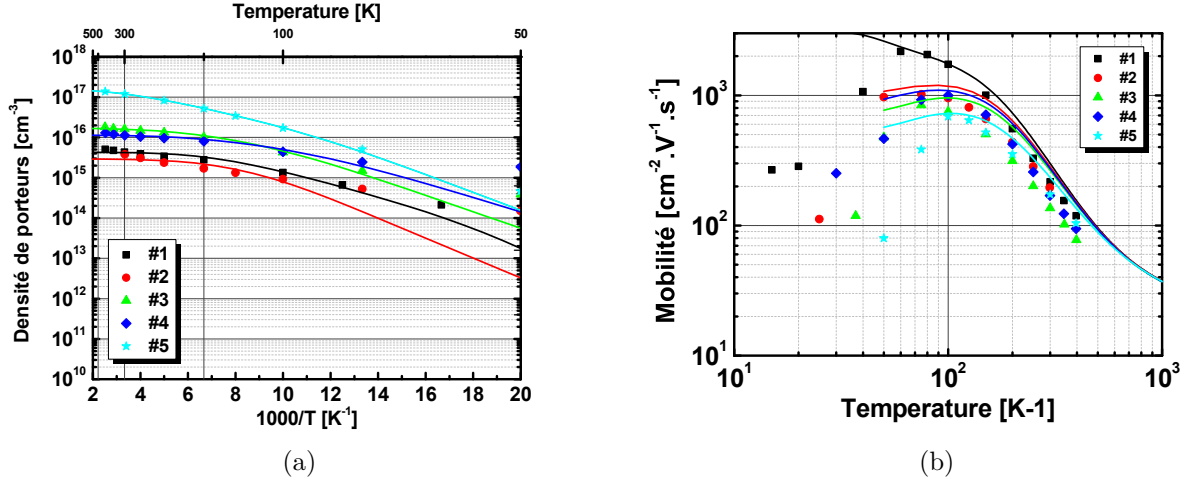


FIGURE 3.18 – Mesures d’effet Hall en température réalisées sur les échantillons de ZnO CVT du tableau 3.4. (a) Densité de porteurs libres en fonction de  $1000/T$  jusqu’à 400K. (b) Mobilité des porteurs libres en fonction de la température.

Échantillon	$E_D^d$ [meV]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D - N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D/N_A$
#1	54	$4.39 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^{14}$	$4.29 \times 10^{15}$	43.9
#2	42	$9.93 \times 10^{15}$	$7.0 \times 10^{15}$	$2.93 \times 10^{15}$	1.4
#3	34	$3.19 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{16}$	$1.69 \times 10^{16}$	2.1
#4	30	$2.15 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^{16}$	$1.15 \times 10^{16}$	2.2
#5	38	$1.18 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{16}$	$9.8 \times 10^{16}$	5.9

TABLE 3.4 – Paramètres de l’équation de neutralité à 1 donneur (eq. 2.90) : compensation  $N_A$ , concentration  $N_D$  et énergie  $E_D^d$  du niveau donneur, calculés à partir de l’ajustement de l’évolution en température de la densité et de la mobilité des porteurs libres mesurées par effet Hall sur des échantillons CVT.

### 3.4.4 Influence de la température des recuits post-croissance

Dans la suite de notre étude, nous avons étudié l’effet de recuits sous oxygène sur les propriétés électriques des échantillons de ZnO hydrothermaux, en augmentant progressivement la température du recuit. Ces recuits ont été réalisés sous flux d’oxygène, à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 900°C et 1300°C.

On peut remarquer sur la figure 3.19a que l’évolution en température de la concentration de porteurs libres de l’échantillon non recuit est bien reliée, comme nous l’avons vu précédemment, à un niveau profond à environ 330 meV du bas de la bande de conduction. On peut remarquer également sur cette figure, qu’un recuit à 900°C pendant 1 heure ne semble pas affecter les propriétés de transport de l’échantillon.

Par contre, à partir de 1000°C, un niveau moins profond apparaît entre 30 et 50 meV du bas de la bande conduction, et devient responsable de la conductivité de l’échantillon dans la gamme de température analysée ici [50 – 400K]. On peut également observer que la concentration de porteurs libres augmente avec la température de recuit jusqu’à 1300°C (fig.

3.19a). On peut de plus noter que la concentration de porteur mesurée est identique dans le cas d'un recuit de 1300°C pendant 1 heure et pour un recuit de 1200°C pendant 5h, ce qui semble indiquer une saturation du phénomène activé thermiquement.

Cependant, on peut voir à partir des valeurs listées dans le tableau 3.5 obtenues à partir de l'équation de neutralité à 1 donneur (eq. 2.90) et des calculs de mobilité, qu'il est difficile d'associer cette augmentation de porteurs libres directement avec la concentration de donneurs puisque la compensation semble également être affectée par le recuit et n'est donc pas identique pour tous les échantillons.

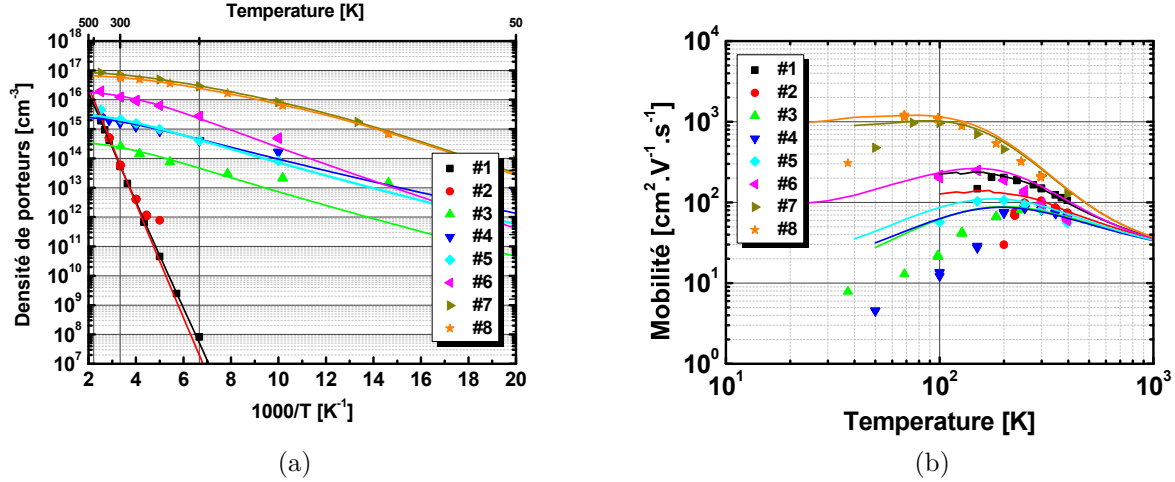


FIGURE 3.19 – Mesures d'effet Hall en température réalisées sur des échantillons de ZnO d'origine hydrothermale et recuits à différentes températures. (a) Densité de porteurs libres en fonction de  $1000/T$ . (b) Mobilité des porteurs libres en fonction de la température.

Échantillon	Recuit	$E_D^d$ [meV]	$N_D$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$N_A$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
#1	non	333	$1.18 \times 10^{18}$	$9.7 \times 10^{16}$
#2	( 900°C ; 1h )	360	$2.82 \times 10^{18}$	$8.0 \times 10^{16}$
#3	( 1000°C ; 1h )	35	$3.504 \times 10^{17}$	$3.5 \times 10^{17}$
#4	( 1100°C ; 1h )	28	$4.53 \times 10^{17}$	$4.5 \times 10^{17}$
#5	( 1150°C ; 1h )	34	$3.74 \times 10^{17}$	$3.7 \times 10^{17}$
#6	( 1200°C ; 1h )	46	$1.70 \times 10^{17}$	$1.5 \times 10^{17}$
#7	( 1300°C ; 1h )	47	$9.70 \times 10^{16}$	$7.0 \times 10^{15}$
#8	( 1200°C ; 5h )	49	$7.35 \times 10^{16}$	$4.0 \times 10^{15}$

TABLE 3.5 – Paramètres de compensation  $N_A$ , concentration  $N_D$  et énergie  $E_d$  du niveau donneur utilisés dans l'équation de neutralité à 1 donneur (eq. 2.90) et déduits de l'évolution en température de la densité et de la mobilité des porteurs libres, mesurées par effet Hall sur des échantillons hydrothermaux pour différentes températures de recuit.

On voit donc à partir de ces résultats que le changement de conductivité des échantillons semble se faire progressivement avec la température de recuit. L'évolution en température de

la densité de porteurs libres passe progressivement d'un régime associé à un niveau profond ( $\sim 330$  meV) avant recuit à un niveau peu profond ( $\sim 40$  meV) après recuit.

On peut alors se demander quel lien peut-il exister entre ces deux niveaux? Est-ce que l'apparition de ce niveau « shallow » se fait au détriment du niveau « deep », y a-t-il une transformation du niveau « deep » en « shallow » ou sont-ils coexistants après recuit?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons poursuivi notre étude en réalisant une mesure de spectroscopie d'admittance sur un échantillon d'origine hydrothermale recuit. A l'aide de cette méthode de spectroscopie électrique, on pourra ainsi savoir si le niveau profond responsable de la conductivité des échantillons non recuits persiste après l'étape de recuit à haute température et coexiste avec le niveau peu profond.

## 3.5 Étude des niveaux profonds

### 3.5.1 Mesures de spectroscopie d'admittance

A partir d'un contact Schottky réalisé sur un échantillon de ZnO hydrothermal et recuit à haute température, nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'admittance en température. D'après les mesures préliminaires d'effet Hall discutées dans la section 3.4.3.1, nous savons que la conductivité de ce type d'échantillon est gouvernée par un niveau « shallow » à environ 35 meV du bas de la bande de conduction. De plus, ce type d'échantillon possède une résistivité relativement réduite vis-à-vis des échantillons non recuits ce qui nous a permis de réaliser des mesures jusqu'à 2 MHz.

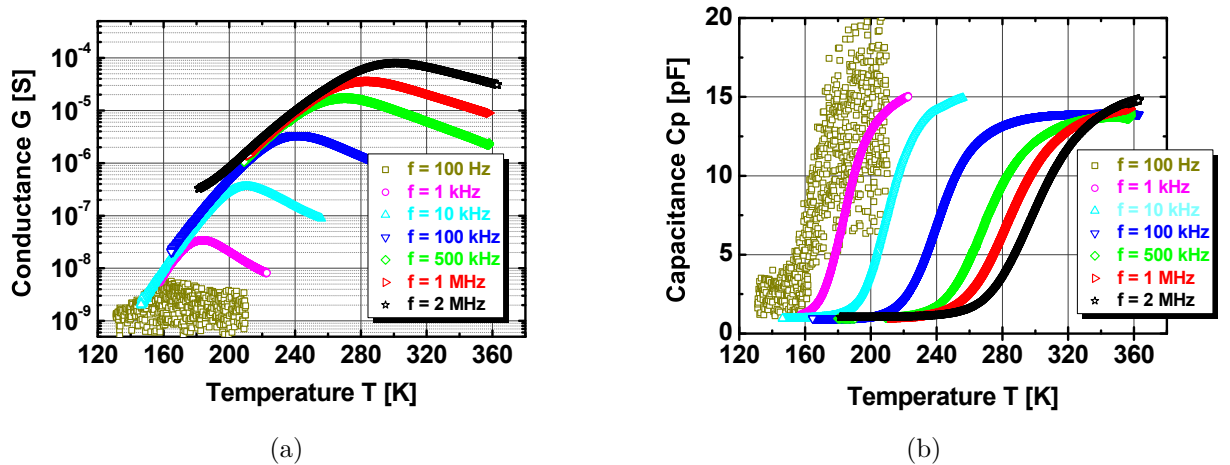


FIGURE 3.20 – Dépendance en température de la conductance (a) et de la capacitance (b) d'une barrière Schottky, réalisée sur un échantillon de ZnO d'origine hydrothermale et recuit à haute température, pour différentes fréquences de mesure. La mesure de conductance à 100 Hz est très bruitée car on est à la limite de détection du pont d'impédance utilisé ( $< 10^{-8}$  S).

A partir des mesures de conductance et de capacitance en fonction de la température et pour différentes fréquences de mesure, nous avons pu mettre en évidence un pic de conductance et une variation de la capacitance caractéristique de la présence d'un niveau profond dans la zone de charge d'espace de la diode Schottky (fig. 3.20a et 3.20b).

Comme nous l'avons dans la section 2.5.6 qui décrit le principe de la mesure de spectroscopie d'admittance, nous avons déterminé l'énergie de ce piège, à environ  $270 \text{ meV}$  du bas de la bande de conduction, à partir de la température du maximum de conductance et/ou de la moitié du maximum d'admittance. On peut ainsi tracer le diagramme d'Arrhénus correspondant (fig. 3.21) et en déduire l'énergie  $E_C - E_T$  (pente) et la section de capture  $\sigma_T$  du piège (ordonnée à l'origine).

Échantillon	$E_C - E_T \text{ [meV]}$		$\sigma_T \text{ [cm}^2\text{]}$	
	$G(T)$	$C(T)$	$G(T)$	$C(T)$
Hydrothermal recuit	272	273	$5.81 \times 10^{-15}$	$5.95 \times 10^{-15}$

TABLE 3.6 – Paramètres extraits du diagramme d'Arrhénus de la figure 3.21.

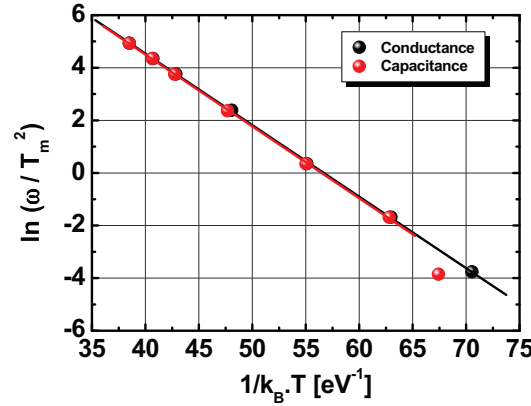


FIGURE 3.21 – Diagramme d'Arrhénus obtenu à partir des mesures de conductance (points noirs) et de capacitance (points rouges) en fonction de la température et pour différentes fréquences de mesure.

A partir de ce diagramme d'Arrhénus de la figure 3.21, on obtient une énergie  $E_C - E_T$  du piège de l'ordre  $270 \text{ meV}$  avec une section de capture d'environ  $6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . A partir de ces valeurs, listées dans le tableau 3.6, nous avons ensuite calculé la dépendance en température de la conductance et de l'admittance liée à la présence de ce piège.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'amplitude du signal de conductance et de capacitance est proportionnelle à,

$$\frac{N_T}{n} . A \left( \frac{\varepsilon_{SC} q_e N^+}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

avec  $\varepsilon_{SC}$  la permittivité du semiconducteur,  $N^+$  la concentration de charges fixes positives,  $A$  l'aire de la diode et  $N_T$  la concentration de pièges,  $n$  la concentration de porteurs libres et  $V$  la tension de polarisation de la diode Schottky. Comme nous ne connaissons pas ici la concentration de porteurs libres  $n$ , nous avons normalisé le maximum de conductance à partir de la valeur expérimentale.

On peut observer sur les figures 3.22a et 3.22b un bon accord entre les courbes simulées et expérimentales, sauf pour les valeurs d'admittance à basse température et à haute tempé-

rature. Ceci peut être dû au fait qu'il existe d'autres pièges dans la zone de charge d'espace de la diode Schottky.

A basse température, l'admittance mesurée apparaît plus importante que celle calculée en ne tenant compte que d'un seul niveau. Or nous avons vu dans les sections précédentes qu'il existe un niveau « shallow » à environ 35 meV de la bande de conduction dans les échantillons recuits et qui est sans doute à l'origine de cet écart. On peut également faire la même supposition à haute température, où il peut exister un niveau encore plus profond que celui observé dans la zone de charge d'espace de la diode Schottky et responsable d'un signal additionnel dû au pied du pic de ce piège.

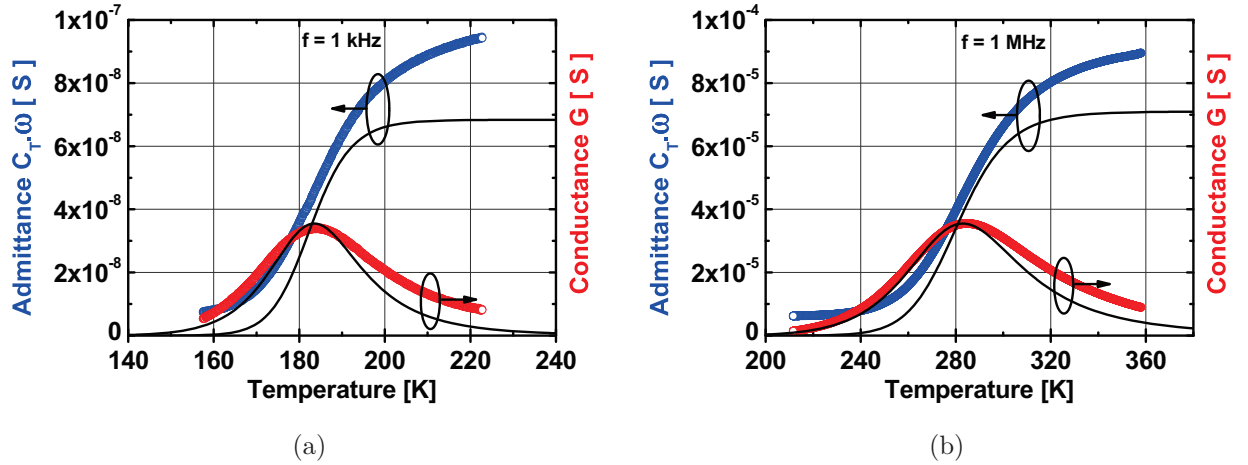


FIGURE 3.22 – Dépendance en température de la conductance et de la capacitance d'une barrière Schottky réalisée sur un échantillon d'origine hydrothermale et recuit à haute température pour une fréquence de mesure de 1 kHz (a) et de 1 MHz (b). Les mesures sont représentées par des symboles de couleur et les simulations par des lignes continues noires.

A partir de ces mesures de spectroscopie d'admittance réalisées sur un échantillon hydrothermal recuit, nous pouvons donc affirmer qu'un niveau profond, sans doute celui observé sur les mêmes échantillons non recuits, coexiste avec le niveau « shallow » qui apparaît après l'étape de recuit à haute température. Il en résulte que l'équation de neutralité basée sur l'existence d'un seul niveau donneur est erronée et ne peut donc pas décrire rigoureusement l'évolution de la densité de porteur en fonction de la température observée dans les mesures préliminaires d'effet Hall.

Dans la section suivante nous allons mettre en évidence l'ionisation de ce défaut profond en effectuant des mesures d'effet Hall à une température supérieure à celles réalisées jusqu'à présent.

### 3.5.2 Mesures d'effet Hall haute température

Afin de vérifier que ce niveau profond, mis en évidence par les mesures de spectroscopie d'admittance, est bien présent en concentration suffisante pour avoir un rôle sur la conductivité des échantillons, nous avons réalisé des mesures d'effet Hall à des températures plus élevées que lors de mesures préliminaires (jusqu'à 800K) sur 2 échantillons d'origine hydrothermale (tab. 3.7). Pour limiter la conductivité de la surface, nous avons choisi ici de réaliser

nos mesures sur des échantillons non polis ou « as-cut ».

Échantillon	Origine	Préparation de surface	recuit
#1	Hydrothermal Crystec	as-cut	non
#2	Hydrothermal Crystec	as-cut	(1200°C ; 5h)

TABLE 3.7 – Caractéristiques des échantillons mesurés par effet Hall sur une large gamme de température [25 – 800K].

L'échantillon #1 est un échantillon non recuit. L'échantillon #2 provient du même substrat que l'échantillon #1 mais a été recuit à 1200°C pendant 5 heures sous flux d'oxygène. Les contacts ohmiques ont été réalisés ici en Ti/Au (sec. 2.1.3.1) et non à l'indium (In) utilisé précédemment, pour pouvoir résister aux températures de mesure élevées (800K). Les résultats obtenus sur ces échantillons et discutés ici, ont été récemment publiés dans *Applied Physics Letter* en 2012 [148]. L'article est également disponible à la fin du manuscrit C.3.

La figure 3.23a représente la concentration de porteurs libres en fonction de la température mesurée par effet Hall sur chacun de ces échantillons. On peut voir clairement sur la figure 3.23a un régime d'ionisation lié à la présence d'un niveau profond « deep » et ce pour les 2 échantillons analysés. En effet, dans le cas de l'échantillon recuit on peut observer, grâce à cette mesure réalisée à plus haute température que précédemment, l'ionisation d'un niveau profond dans la gamme de températures [400 – 800K].

Dans le cas de l'échantillon recuit (#2), on observe à la fois un régime d'ionisation lié à un niveau peu profond « shallow » dans la gamme de température inférieure à 400K, que nous avons déjà identifié dans les mesures préliminaires, puis un changement de pente important associé à la présence d'un niveau plus profond dans la gamme de températures hautes [400 – 800K].

A basse température, malgré l'utilisation d'échantillons « as-cut », on peut observer sur l'évolution de la densité de porteurs en fonction de la température, la présence d'un canal de conduction dégénéré qui masque celui du matériau massif.

Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2, portant sur l'influence des traitements de surface, l'apparition de ce canal de conduction dégénéré peut avoir notamment comme origine la diffusion d'espèces de type donneur près de la surface des échantillons lors de la phase de recuit[104].

La présence de ce canal de conduction dégénéré a pour effet une chute très importante de la mobilité des porteurs à basse température 3.23c. A partir de ces observations, nous avons donc pris en compte, d'une part la présence de 2 niveaux de type donneur et d'autre part la présence de ce canal de conduction dégénéré (DC) pour décrire l'évolution en température de la densité et de la mobilité des porteurs libres. Le modèle de conduction mixte utilisé ici est détaillé dans l'annexe B et prend en compte un canal de conduction parallèle de concentration et de mobilité constante avec la température. Pour décrire ce canal de conduction dégénéré on utilisa alors la concentration de porteurs libres et la mobilité mesuré très basse température.

Dans le cas de l'échantillon non recuit (#1), on peut également remarquer une chute importante de la mobilité des porteurs à basse température 3.23b. Cependant, la présence d'un canal de conduction dégénéré n'est pas visible sur la gamme de concentration de porteurs mesurée ici ( $> 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ). Nous n'avons donc pas pris en compte l'effet d'une éventuelle conduction de surface, ni pour l'évolution en température de la densité de porteurs ni pour celle de la mobilité.



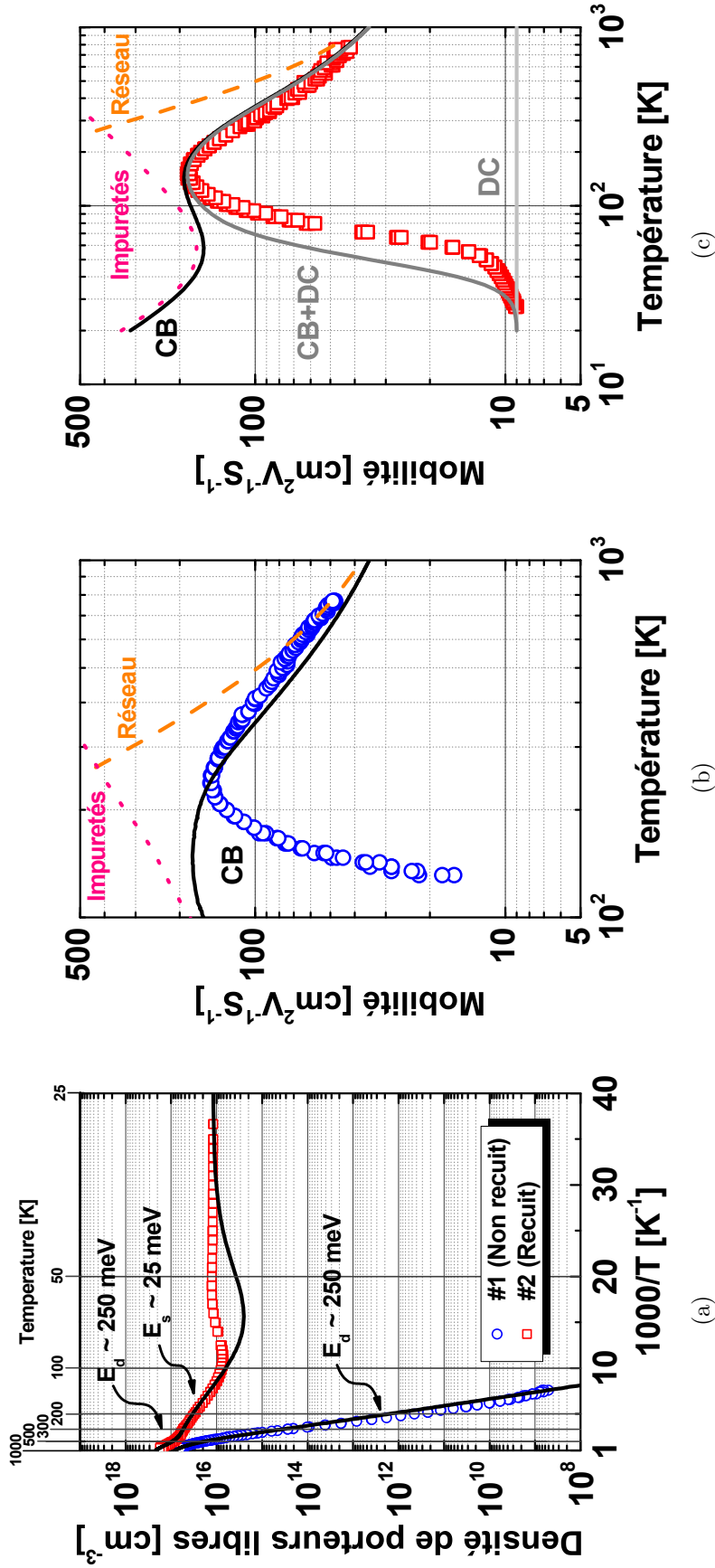


FIGURE 3.23 – Mesures d’effet Hall sur une large gamme de température [25-800K] sur 2 échantillons hydrothermaux non polis : un échantillon non recuit (bleu) et un échantillon recuit à 1200°C pendant 5 heures sous oxygène (rouge). (a) Concentrations de porteurs mesurés en fonction de la température (symboles) et ajustement de l’équation de neutralité à 2 donneurs (ligne continue). (b) Mobilité des porteurs en fonction de la température de l’échantillon non recuit (symboles) et calcul de la mobilité (ligne continue). (c) Mobilité des porteurs en fonction de la température de l’échantillon recuit (symboles) et calcul de la mobilité (ligne continue). Le calcul de la mobilité des porteurs dans la bande de conduction (CB) tient compte de la diffusion par les impuretés et par le réseau cristallin. Dans les cas de l’échantillon recuit nous avons également considéré la conduction mixte entre les électrons de la bande de conduction (DC) et ceux du canal de conduction dégénéré (DC)[148]



L'équation de neutralité à 2 donneurs, comporte 5 paramètres, qui sont la concentration et l'énergie d'ionisation de chacun des niveaux donneurs, notés  $(E_s^d, N_s)$  et  $(E_d^d, N_d)$  respectivement pour les niveaux « shallow » et « deep », ainsi que la compensation totale  $N_A$ . De la même manière que lors des mesures préliminaires, nous avons utilisé dans un premier temps l'évolution en température de la mobilité des porteurs pour déterminer la valeur de la compensation (fig. 3.23b et 3.23c).

Échantillon	$E_d^d$ [meV]	$N_d$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_s^d$ [meV]	$N_s$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D/N_A$
#1	243	$1.4 \times 10^{17}$	< 100	$3.8 \times 10^{17}$	$4.2 \times 10^{17}$	1.24
#2	244	$1.9 \times 10^{17}$	25	$4.6 \times 10^{17}$	$3.8 \times 10^{17}$	1.71

TABLE 3.8 – Paramètres de l'équation de neutralité déduits des mesures d'effet Hall réalisées sur des substrats de ZnO monocristallins d'origine hydrothermale non recuit (#1) et recuit (#2) : concentration de donneurs profonds  $N_d$ , énergie d'ionisation du niveau profond  $E_d^d$ , concentration de donneurs peu profonds  $N_s$ , énergie d'ionisation du niveau peu profond  $E_s^d$  et compensation  $N_A$  déduite à partir des calculs de mobilité [148].

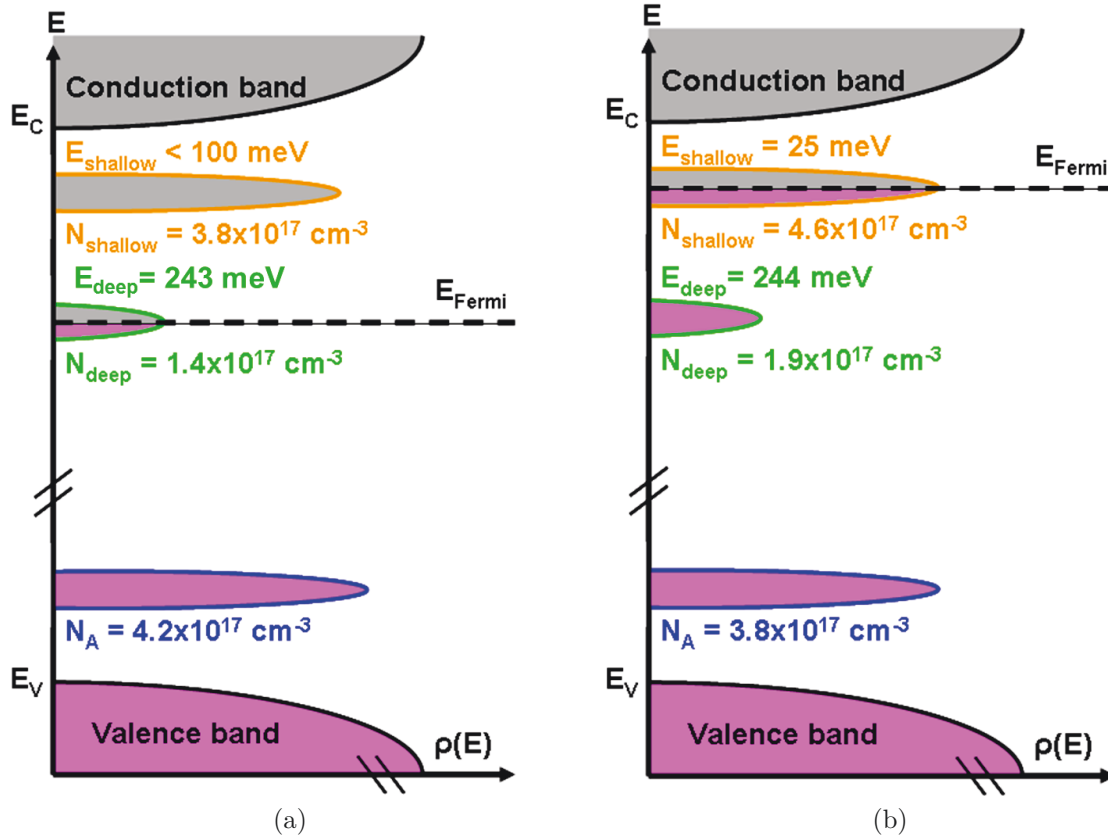


FIGURE 3.24 – Représentation schématique, à  $T = 0K$ , du diagramme de bande des échantillons de ZnO hydrothermaux mesurés en effet Hall avant (a) et après (b) recuit à haute température (1200°C pendant 5 heures sous oxygène).

Dans un second temps, à partir de cette valeur de compensation et en utilisant l'équation de neutralité à deux donneurs, nous avons déterminé la concentration et l'énergie de chacun des deux niveaux par ajustement des courbes de densité de porteurs en fonction de la température. Grâce à cette description parallèle de  $n(T)$  et de  $\mu(T)$ , nous obtenons une valeur équivalente d'énergie d'ionisation du niveau profond observé sur les deux échantillons et de l'ordre de  $245 \text{ meV}$ , contrairement aux valeurs obtenues lors des mesures préliminaires, en utilisant un modèle à 1 donneur, qui étaient plutôt de l'ordre de  $330 \text{ meV}$ .

Nous avons également trouvé une valeur de la compensation  $N_A$  relativement importante de l'ordre de quelque  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans les deux cas. La compensation n'a donc pas été modifiée de manière très importante par cette étape de recuit à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. On peut remarquer cependant, qu'avant recuit, cette valeur de compensation est supérieure à la concentration de niveaux peu profonds  $N_s$  ce qui explique que l'ionisation de ce niveau ne soit pas visible sur la mesure d'effet Hall en température puisque l'ensemble de ces donneurs « shallow » sont compensés.

Par contre, après recuit la concentration de donneur  $N_s$  devient supérieure à la compensation  $N_A$ . Les  $N_s - N_A$  niveaux donneurs non compensés peuvent alors émettre thermiquement leurs électrons vers la bande de conduction et ainsi participer à la conduction électrique (fig. 3.24).

De plus, le recuit effectué sous oxygène durant 5 heures n'a pas affecté la concentration de ce niveau profond  $N_d$  ( tab. 3.8). L'origine de ce niveau à environ  $245 \text{ meV}$  du bas de la bande de conduction semble donc difficilement attribuable à la lacune d'oxygène  $V_O$  ou à d'autres défauts liés à cet élément si l'on considère que de l'oxygène a pu diffuser dans le matériau durant le recuit et éventuellement combler une partie des lacunes d'oxygène  $V_O$ . Ceci montre également que l'apparition d'une conductivité associée au niveau peu profond  $N_s$  après recuits ne se fait pas au détriment du niveau le plus profond  $N_d$  et donc ces deux niveaux « deep » et « shallow » ne sont pas corrélés. L'apparition du niveau peu profond, à environ  $25 \text{ meV}$  du bas de la bande de conduction, semble être à la fois liée à un phénomène d'activation thermique et dépendante de la valeur de la compensation  $N_A$ .

Nous pouvons donc affirmer à partir de ces mesures d'effet Hall à haute température, que le niveau profond « deep » subsiste après l'étape de recuit à haute température et coexiste avec le niveau peu profond « shallow ». D'après nos ajustements, il apparaît de surcroît que ces deux niveaux coexistent également avant l'étape de recuit mais que le niveau le moins profond est complètement compensé, et ne peut donc pas émettre thermiquement des électrons dans la bande de conduction (fig. 3.24).

Pour connaître plus en détails la nature et le rôle des niveaux profonds sur la conductivité des échantillons de ZnO, nous avons ensuite réalisé des mesures de spectroscopie à transitoire de capacité (DLTS) que nous allons voir maintenant.

### 3.5.3 Spectroscopie des niveaux d'impuretés par DLTS

En complément des mesures de spectroscopie d'admittance que nous avons vues précédemment, nous avons également réalisé des mesures de DLTS par transformée de Fourier pour analyser plus en détails les centres profonds existants dans les échantillons de ZnO, et notamment le niveau à environ  $245 \text{ meV}$  de la bande de conduction que nous avons observé précédemment par effet Hall, même dans le cas de l'échantillon recuit..

Dans cette étude, nous avons concentré nos mesures sur un échantillon CVT présentant une concentration importante de ce niveau profond, dont nous avons pu observer l'ionisation

lors de mesures d'effet Hall à haute température.

Dans un premier temps nous avons utilisé une méthode standard qui consiste à mesurer l'amplitude d'un transitoire de capacité après remplissage des pièges présents dans la zone de charge d'espace de la diode Schottky, en fonction de la température et pour différentes fenêtre de mesures  $t_w$ . Chaque transitoire de capacité est décomposé en coefficients de Fourier discrets comme nous l'avons vu dans la section 2.5.5.2.2 du chapitre 2.

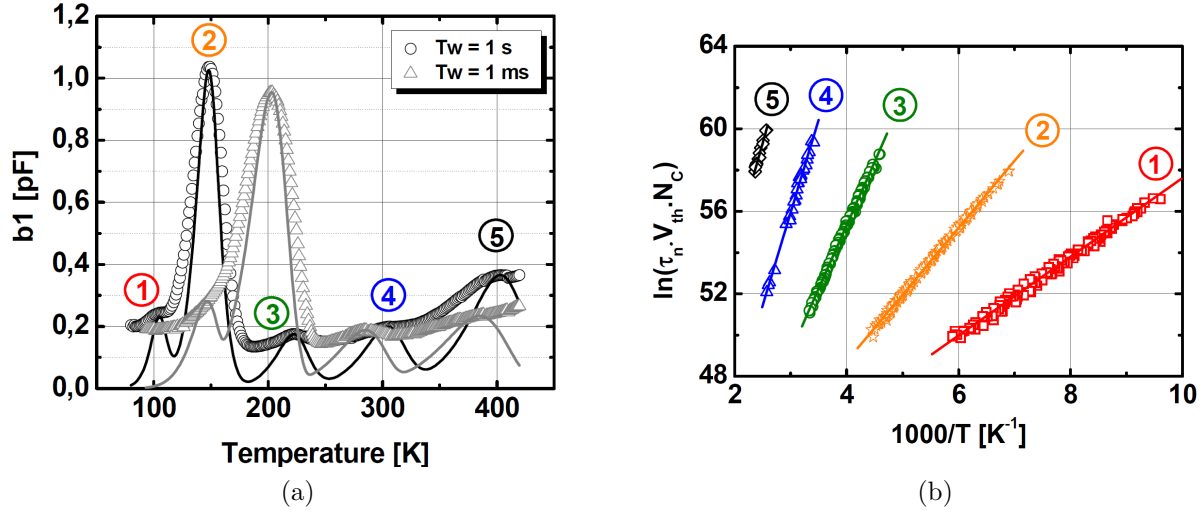


FIGURE 3.25 – (a) Évolution en température de l'amplitude du coefficient de Fourier discret  $b_1$ , pour  $t_w = 1s$  (noir) et  $t_w = 1ms$  (gris). Mesures (symboles) et simulations des amplitudes (lignes). (b) Diagrammes d'Arrhénius de l'ensemble des niveaux profonds identifiés dans un échantillons de ZnO CVT.

Niveau	$E_C - E_T$ [meV]	$N_T$ [ $cm^{-3}$ ]	$\sigma_T$ [ $cm^2$ ]	Nature	Type
①	167	$4.69 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^{-17}$	neutre	accepteur
②	279	$1.29 \times 10^{16}$	$3.0 \times 10^{-16}$	neutre	accepteur
③	529	$2.33 \times 10^{14}$	$4.2 \times 10^{-16}$	neutre	accepteur
④	775	$3.52 \times 10^{14}$	$2.7 \times 10^{-13}$	attractif	donneur
⑤	830	$1.77 \times 10^{15}$	$5.3 \times 10^{-16}$	neutre	accepteur

TABLE 3.9 – Énergie  $E_C - E_T$  et section de capture  $\sigma_T$  de chacun des pièges obtenues à partir du diagramme d'Arrhénius de la figure 3.25b. La concentration des pièges  $N_T$  est elle obtenue à partir de l'amplitude des spectres DLTS. La nature des piège (attractive, neutre ou répulsives) et le type (accepteur ou donneur) sont estimés à partir de la valeur de la section de capture.

La figure 3.25a représente l'amplitude du coefficient de Fourier discret  $b_1$  en fonction de la température pour deux fenêtres de mesures  $t_w$ . On peut voir sur cette figure 3.25a la présence

d'au moins 5 niveaux profonds. Comme attendu, l'utilisation de plusieurs fenêtres de mesure  $t_w$  permet de visualiser les pics de DLTS à différentes températures. La fenêtre de mesure la plus grande ( $t_w = 1s$ ) permet de visualiser les niveaux profonds à plus basse température, alors que celle la plus petite utilisée ici ( $t_w = 1ms$ ) décale le signal DLTS vers les hautes températures.

On peut également remarquer sur cette première mesure, que le niveau n°2 est le niveau dont l'amplitude du coefficient  $b_1$  est la plus élevée. Ceci signifie que le piège n°2 est le niveau profond présent en concentration la plus importante, en comparaison des autres niveaux observés. Il semble donc a priori, qu'il s'agit du même niveau observé en effet Hall à haute température.

Dans un second temps, pour décrire de manière plus précise chacun de ces pics de DLTS, nous avons effectué des mesures en utilisant 7 fenêtres de mesures  $t_w$  (1 ms, 5 ms, 10 ms, 50 ms, 100 ms, 500 ms et 1 s). A partir de l'ensemble des spectres DLTS obtenus qui correspondent à chacun des coefficients de Fourier discrets  $a_n(T)$  et  $b_n(T)$ , nous avons repéré la température  $T_m$  où le taux d'émission du piège  $e_n(T_m)$  est maximum. On peut alors tracer le diagramme d'Arrhénius représenté sur la figure 3.25b. La pente de ce diagramme nous permet d'évaluer l'énergie  $E_C - E_T$  et l'ordonnée à l'origine, l'inverse de la section de capture  $\sigma_T$  de chacun des pièges.

A partir de l'amplitude du transitoire de capacité et de la concentration de dopants  $N_D - N_A$  obtenue par mesure  $C(V)$  (fig. 3.26), on peut également obtenir la concentration  $N_T$  de chacun des pièges (3.27).

L'ensemble des résultats ainsi obtenus est listé dans le tableau 3.9. La nature (attractif, neutre ou répulsif) de chacun des pièges est également donnée à partir de la valeur de la section de capture et des ordres de grandeur dont nous avons discuté dans le tableau 2.7 de la section 2.5.4 du chapitre 2.

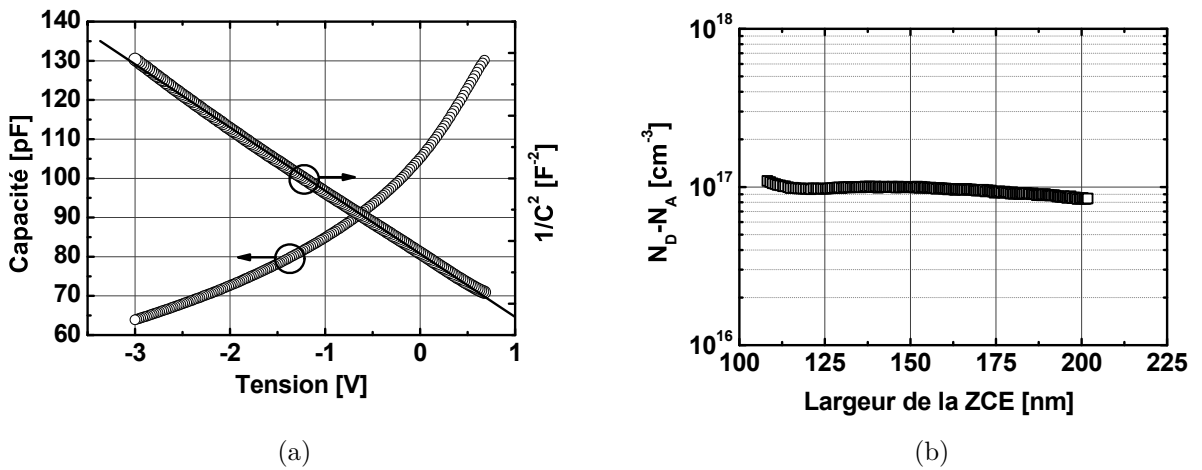


FIGURE 3.26 – (a) Courbes  $C(V)$  et  $1/C^2(V)$  obtenue à une température  $T = 300K$  et pour une fréquence de mesure  $f = 1 MHz$ . On obtient par ajustement linéaire de la courbe  $1/C^2(V)$  une concentration moyenne de dopants  $\overline{N_D - N_A} = 9.6 \times 10^{16} cm^{-3}$  dans la zone de charge d'espace et un potentiel de diffusion  $\phi_{bi} = 1.78 V$  (b).

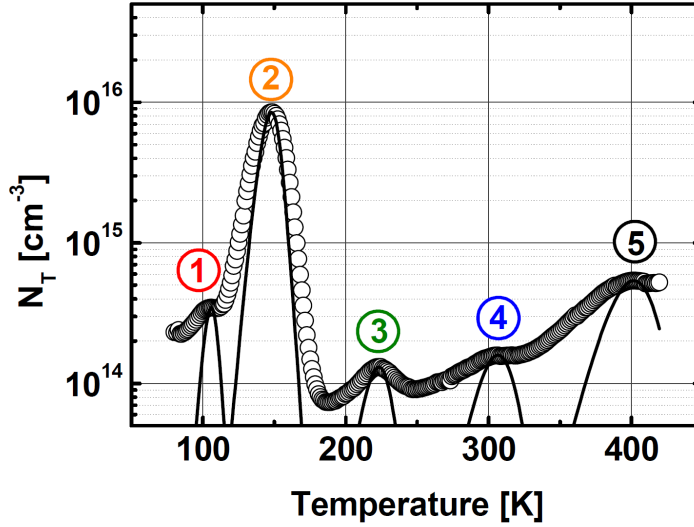


FIGURE 3.27 – Évolution en température de l’amplitude du coefficient de Fourier discret  $b_1$  convertie en concentration de piège pour  $Tw = 1s$ . Mesure (symboles) et simulation (ligne).

Nous sommes ici dans le cas d’un semiconducteur de type  $n$ , dans lequel on mesure les paramètres de capture d’électrons par des niveaux profonds. Avant la capture d’un électron, un niveau donneur se trouve dans un état de charge positif (attractif) qui se caractérise alors par une grande section de capture  $\geq 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

A l’inverse, avant la capture d’un électron, un niveau accepteur se trouve dans un état de charge négatif (ou neutre) et possède une faible section de capture  $< 10^{-16} \text{ cm}^2$ , lié à son caractère répulsif.

Cette section de capture caractérise la nature du piège avant capture d’un électron. On retrouve bien la présence de 5 niveaux profonds à caractère plutôt attractifs mis à part le piège n°1 qui semble plutôt être neutre avant capture d’un électron.

On peut remarquer à partir de la concentration des pièges  $N_T$  du tableau 3.9, que le piège n°2 est effectivement en forte concentration ( $\sim 13.5\%$  de  $N_D - N_A$ ). Ce piège est donc certainement à l’origine de la conductivité associée à un niveau profond observé sur les mesures d’effet Hall réalisées à haute température.

On peut constater également, que l’énergie  $E_C - E_T$  obtenue pour le piège n°2 ( $\sim 279 \text{ meV}$ ) est très proche de celle obtenue en spectroscopie d’admittance sur un échantillon d’origine hydrothermale ( $\sim 272 \text{ meV}$ ), mais légèrement éloignée de la valeur obtenue à partir des mesures d’effet Hall ( $\sim 245 \text{ meV}$ ). Étant donné les incertitudes relatives de chacune des expériences, les trois mesures sont certainement relatives au même niveau.

Ces spectres de DLTS ont été obtenu en utilisant des hauteurs d’impulsion relativement grandes, de l’ordre de 3 Volts, afin d’avoir un signal DLTS de forte amplitude. Or, lorsqu’on utilise l’amplitude du coefficient de Fourier discret pour déterminer la concentration du piège, il faut être dans la condition  $N_T \ll N_D - N_A$  (cf eq. 2.171), ce qui est vrai pour l’ensemble des niveaux profonds observés ici, mais pas pour le niveau n°2. Nous verrons plus tard qu’en diminuant la hauteur de l’impulsion lors des mesures de profilométrie de ce piège, on pourra déterminer avec plus de précision sa concentration.

Si l’on regarde un peu plus finement la simulation du spectre DLTS  $b_1(T)$  du piège n°2, obtenue à partir des valeurs déduites du diagramme d’Arrhénius de la figure 3.25b, on s’aperçoit que la courbe calculée (ligne continue) s’écarte du signal DLTS mesuré de part et d’autre

du maximum (fig. 3.28a). Il semble donc que ce piège n°2 soit constitué de plusieurs sous niveaux.

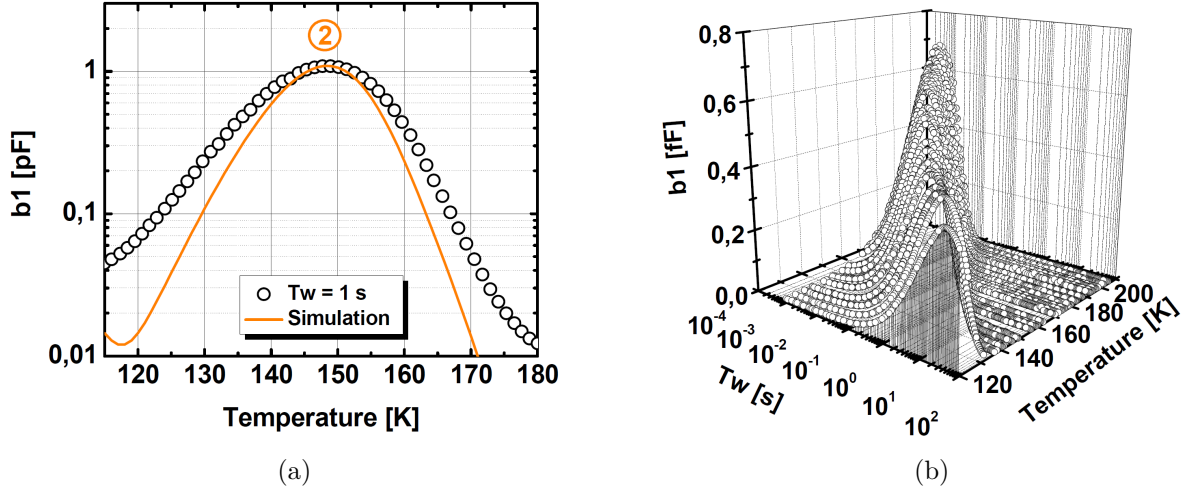


FIGURE 3.28 – (a) Spectre DLTS  $b_1(T)$  pour  $t_w = 1s$ , centré autour du piège n°2. Mesure (symboles) et simulation obtenue à partir des données du tableau 3.9 déduites du diagramme d'Arrhénius de la figure 3.25b. (b) Représentation en 3 dimensions de l'évolution du coefficient de Fourier discret  $b_1$  en fonction de  $t_w$  et de la température.

Pour connaître de manière plus précise la structure fine du piège n°2, dont l'amplitude est relativement importante, et qui nous intéresse plus particulièrement pour expliquer l'évolution en température de la densité de porteurs mesurée par effet Hall, nous avons ensuite réalisé des mesures DLTS à partir d'un transitoire de capacité plus étendu, reconstruit à partir de plusieurs valeurs de fenêtres de mesures  $t_w$ .

On choisit alors des valeurs de  $t_w$  espacées régulièrement sur une échelle logarithmique. Le transitoire ainsi reconstruit, est dit « logarithmique » et couvre plusieurs ordres de grandeur de  $t_w$  pour une température donnée (fig. 3.29). On peut ainsi observer le temps d'émission du piège n°2, noté 2' lorsqu'il est mesuré à l'aide d'un transitoire logarithmique, sur une gamme de temps relativement étendue et continue grâce à la reconstruction du transitoire dans son ensemble.

A partir de ces transitoires « logarithmiques », on peut ensuite obtenir des spectres DLTS  $a_n(t_w)$  et  $b_n(t_w)$  pour différentes températures de mesure (fig. 3.28b) à partir desquels on peut également tracer un diagramme d'Arrhénius (fig. 3.30a). De plus, comme l'amplitude du signal DLTS est relativement importante et afin de rester dans des conditions nous permettant d'évaluer directement la concentration des pièges à partir de l'amplitude du transitoire de capacité, nous avons effectué nos mesures pour des hauteurs d'impulsion réduites de l'ordre de 0.8 Volts.

Sur la figure 3.29a, on peut voir la simulation d'un transitoire de capacité dans le cas d'un seul niveau, noté 2'. Le diagramme d'Arrhénius de ce niveau est ensuite obtenu à partir de l'ajustement de l'ensemble des transitoires de capacité et tracé sur la figure 3.30a. On obtient ainsi de la même manière que précédemment l'énergie  $E_C - E_T$ , la section de capture  $\sigma_T$  et la concentration  $N_T$  de ce piège n°2' (tab. 3.10).

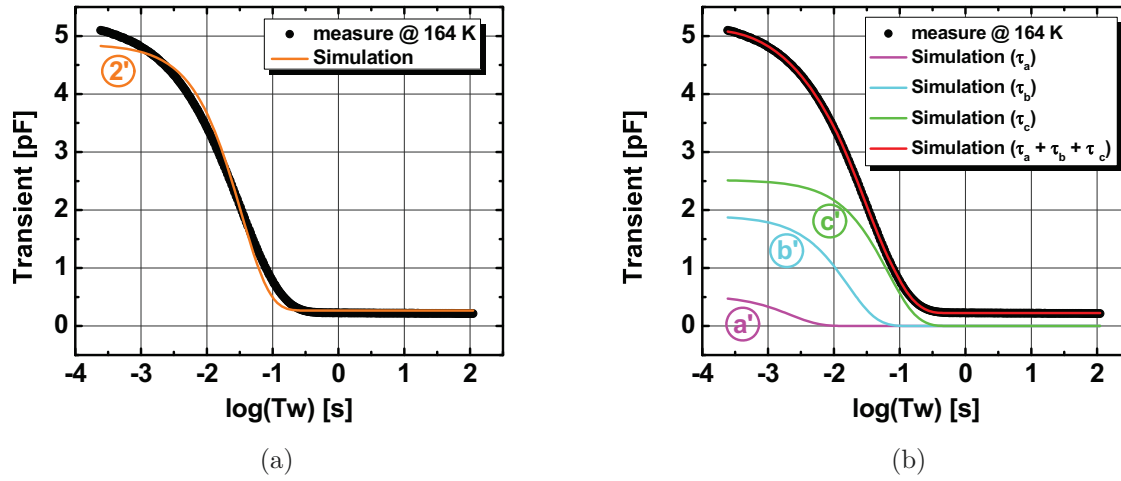


FIGURE 3.29 – Transitoires de capacité « logarithmiques » réalisés à partir de différentes fenêtres de mesures  $t_w$ , à une température  $T = 164K$ . Mesures (symboles) et simulations (lignes) à partir d'un seul niveau (a) ou à partir de 3 sous niveaux (b).

On peut cependant remarquer sur les simulations du transitoire de capacité (courbe orange de la figure 3.29a) et du spectre DLTS (courbe orange de la figure 3.30b) que les courbes théoriques obtenues à partir d'un seul niveau ne permettent pas de décrire complètement le transitoire de capacité mesuré. Pour affiner les ajustements, nous avons utilisé 3 sous niveaux, notés a', b' et c', avec 3 constantes de temps différentes pour tenter de décrire plus précisément l'allure du transitoire de capacité et des spectres DLTS.

Le choix d'utiliser uniquement 3 sous niveaux a été motivé par le fait d'être le nombre minimum de composantes nécessaire pour décrire de manière correcte l'allure du transitoire de capacité (fig. 3.29b), mais aussi par le fait que l'utilisation d'un nombre plus important de composante ne permet pas de faire apparaître l'existence d'un sous niveau supplémentaire sur le diagramme d'Arrhénius correspondant.

En déconvoluant ainsi chacun des transitoires mesurés on peut alors tracer le diagramme d'Arrhénius de chacun des sous niveaux (fig. 3.30a) et obtenir l'énergie  $E_C - E_T$ , la section de capture  $\sigma_T$  et la concentration  $N_T$  de chacun des sous niveaux a', b' et c' (tab. 3.10). Sur la figure 3.30b, on peut observer que l'utilisation de ces 3 sous niveaux permet effectivement de décrire beaucoup plus finement le spectre DLTS associé au niveau profond n°2.

Pour avoir une mesure plus précise de la concentration de ces pièges, nous avons également réalisé des mesures de profilométrie, toujours en utilisant des transitoires logarithmiques (fig. 3.31a). On obtient des résultats relativement proches de la détermination effectuée à partir de l'amplitude du signal DLTS, avec une concentration des pièges a', b' et c', respectivement de 8.4%, 19.6% et 25.9% de la concentration de dopants  $N_D - N_A$  (tab. 3.10).



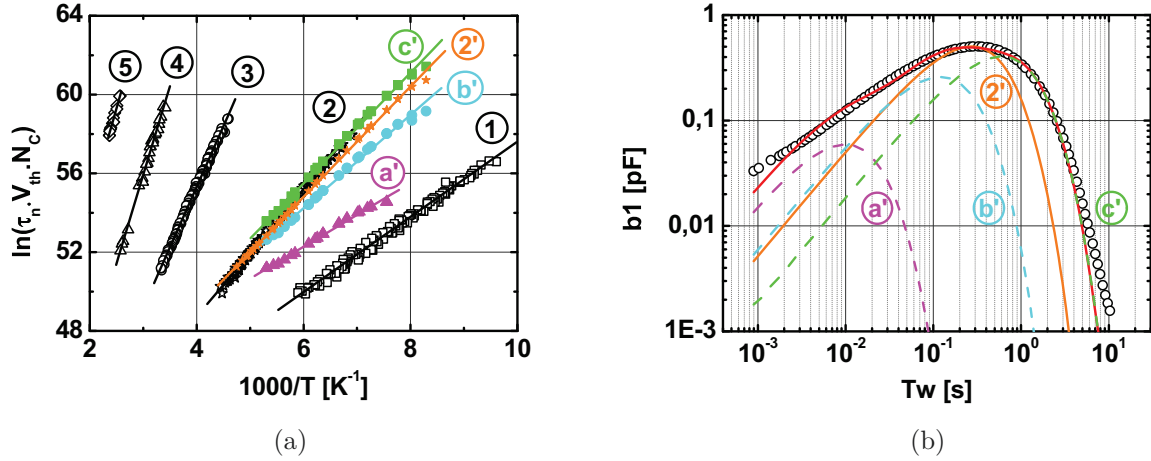


FIGURE 3.30 – (a) Diagrammes d'Arrhénius obtenus en utilisant des transitoires « logarithmiques » et en considérant soit un seul niveau 2' (orange) soit 3 sous niveaux a' (magenta), b' (cyan) et c' (vert), comparé aux autres niveaux identifiés précédemment (noir). (b) Évolution du coefficient de Fourier discret  $b_1$  en fonction de la durée de la fenêtre de mesure  $t_w$  à une température  $T = 150K$ . Mesure (symboles) et simulations (lignes) en considérant un seul niveau 2' (orange) ou trois sous niveaux (rouge) avec une constante de temps d'émission isotherme pour chacun des sous niveaux  $\tau_{a'} = 6.99 \times 10^{-3}s$ ,  $\tau_{b'} = 8.51 \times 10^{-2}s$  et  $\tau_{c'} = 4.27 \times 10^{-1}s$ .

Niveau	$E_C - E_T [meV]$	$N_T [cm^{-3}]$		$\sigma_T [cm^2]$	Nature	Type
		DLTS	Profilométrie			
2'	241	$5.88 \times 10^{16}$	$5.71 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{-17}$	neutre	accepteur
a'	141	$8.00 \times 10^{15}$	$7.39 \times 10^{15}$	$3.7 \times 10^{-19}$	répulsif	accepteur
b'	206	$1.88 \times 10^{16}$	$1.86 \times 10^{16}$	$7.4 \times 10^{-18}$	répulsif	accepteur
c'	243	$2.47 \times 10^{16}$	$2.44 \times 10^{16}$	$2.8 \times 10^{-17}$	neutre	accepteur

TABLE 3.10 – Énergie  $E_C - E_T$  et section de capture  $\sigma_T$  de chacun des pièges obtenues à partir du diagramme d'Arrhénius de la figure 3.30a en utilisant des transitoires « logarithmiques ». Concentration des pièges  $N_T$  obtenue à partir de l'amplitude des spectres DLTS ou à partir des mesures de profilométrie. Cas avec un seul niveau 2' et cas avec 3 sous niveaux a', b' et c'.

A partir d'analyses SIMS réalisées sur cet échantillon, nous avons confirmé le fait que les échantillons CVT ne contiennent pas ou très peu de lithium ( $< 10^{15} cm^{-3}$ ). Le lithium n'est donc pas à l'origine de ce niveau profond (fig. 3.32).

A partir des ces analyses SIMS il apparait également que le bore (B), qui est donneur en substitution du zinc  $B_{Zn}$ , est présent en quantité similaire au profil de concentration de



dopants  $N_D - N_A$  mesuré par  $C(V)$  et semble donc le dopant de type  $n$  majoritaire dans cet échantillon.

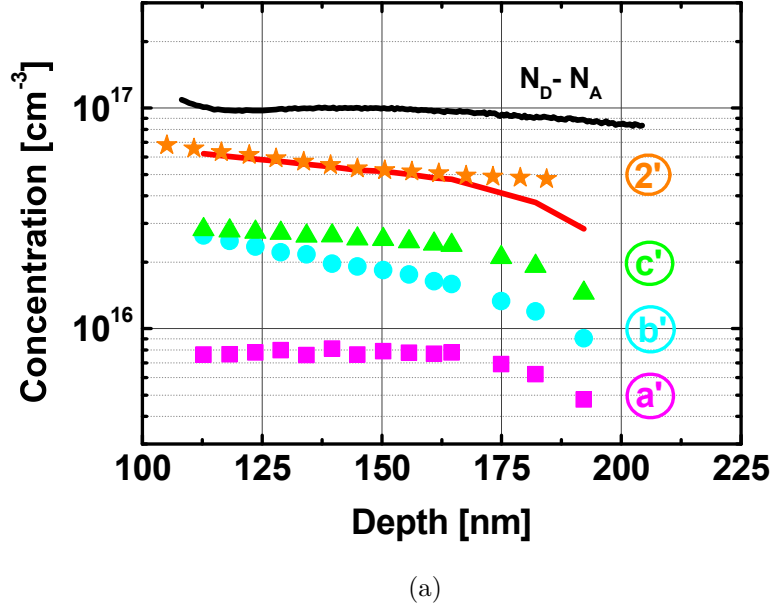


FIGURE 3.31 – Mesure de profilométrie réalisée à partir des transitoires logarithmiques à une température de 160K. Niveau n° 2' (orange) et sous niveaux a' (magenta), b' (cyan) et c' (vert). Les mesures ont été réalisées pour des hauteurs d'impulsions constantes de 0.2 Volts et pour des tensions inverses comprises entre  $-4$  et  $0$  Volts. La courbe rouge représente la somme des concentrations des 3 sous niveaux a', b', et c', et la courbe noire la concentration de dopants  $N_D - N_A$  obtenue à partir des mesures  $C(V)$  (fig. 3.26).

D'après les résultats obtenus à partir des différentes déconvolutions, il apparait donc que le niveau profond n°2 est constitué de 3 sous niveaux. Deux sous niveaux à caractères répulsifs (a' et b') et un sous niveau (c') à caractère neutre qui dominent le spectre DLTS dans la gamme de température analysée ici.

Ces 3 sous niveaux, a', b' et c', sont présents en concentration importante et peuvent donc avoir une influence sur l'évolution de la densité de porteurs mesurée en effet Hall à haute température. On peut d'ailleurs noter, qu'après déconvolution, on obtient une énergie  $E_C - E_T$  du niveau majoritaire c' de  $243$  meV équivalente à celle obtenue à partir des mesures d'effet Hall à haute température sur des échantillons hydrothermaux en considérant une équation de neutralité comportant deux niveaux donneurs.

D'après les sections de capture obtenues, il apparait donc que ces sous niveaux, a', b' et c', constituant le niveau profond majoritaire n°2, sont clairement de type accepteur, puisqu'ils sont répulsifs vis à vis de la capture d'un électron.

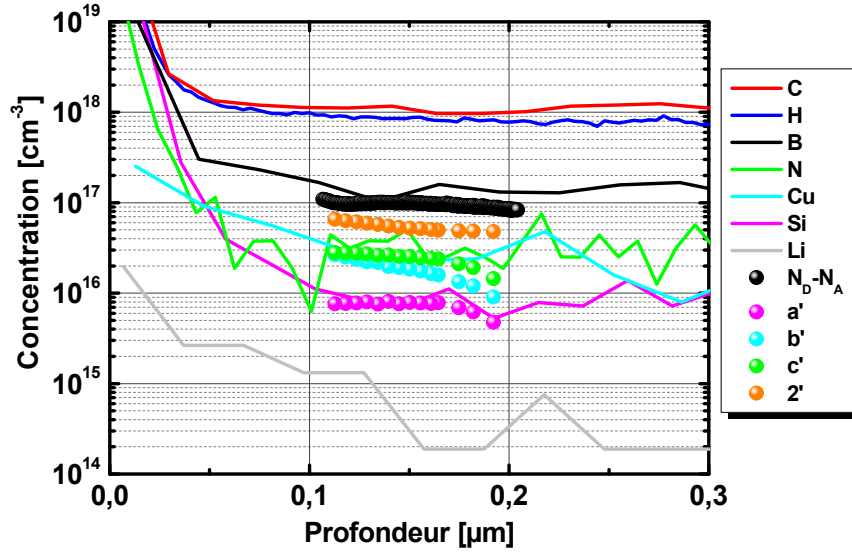


FIGURE 3.32 – Comparaisons des mesures de profilométrie de la figure précédente avec et des analyses SIMS réalisées sur cet échantillon.

De plus, à partir des analyses SIMS de la figure 3.32 il semble que le cuivre (Cu), l'azote (N) ainsi que le silicium (Si), présentent un profil de concentration mesuré par SIMS très proches de ceux obtenus en profilométrie des niveaux a', b' et c'.

Concernant les concentrations importantes d'hydrogène (H) et de carbone (C) mesurées, il est difficile de savoir ici ces éléments sont présents réellement dans de telles concentrations dans l'échantillon ou s'ils proviennent du vide résiduel de l'enceinte dans laquelle les mesures SIMS ont été réalisées. Leur rôle sur la conductivité de l'échantillon est donc impossible à déterminer.

Or, nous avons vu au début de ce chapitre que le cuivre et l'azote sont des impuretés qui peuvent être à l'origine de niveaux accepteurs très profonds dans le ZnO que nous verrons plus en détails dans le chapitre 4 consacré au dopage de type *p* du ZnO. Le silicium est lui à priori amphotère dans le ZnO.

Ces éléments sont donc parfaitement compatibles avec la présence d'accepteurs dans le ZnO et qui pourraient expliquer les ordres de grandeurs des sections de captures obtenues pour les niveaux a', b' et c', caractéristiques de centres répulsifs à la capture d'un électron. Mais des analyses complémentaires sur un plus grand nombre d'échantillons sont nécessaires pour pouvoir déterminer l'origine exacte de ce niveau n°2 et de ses composantes.

Cependant il faut préciser que la présence de ces accepteurs proches de la bande de conduction du ZnO, n'est pas compatible avec l'équation de neutralité électrique avec 2 niveaux donneurs (un « shallow » et un « deep ») que nous avons utilisé jusqu'à maintenant pour décrire les résultats d'effet Hall en température. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 2 que des niveaux accepteurs proches de la bande de conduction pouvaient être à l'origine d'une transition de type donneur et émettre thermiquement un électron vers la bande de conduction.

De la même manière, pour décrire l'évolution en température de la quantité de centres neutres  $N_n$  et de centres ionisés  $N_i$  qui interviennent dans les mécanismes de diffusion des porteurs, nous avons également considéré un modèle comportant deux niveaux donneurs proches de la bande conduction (cf section 2.4.2.4 du chapitre 2).

Or nous allons voir maintenant, que si le ou les niveaux profonds observés en effet Hall, en spectroscopie d'admittance et en DLTS, sont de type accepteur, il faut modifier en conséquence l'équation de neutralité mais également le dénombrement des centres neutres  $N_n$  et des centres ionisés  $N_i$  en fonction de la température.

### 3.6 Rôle de la nature des centres profonds sur la conductivité

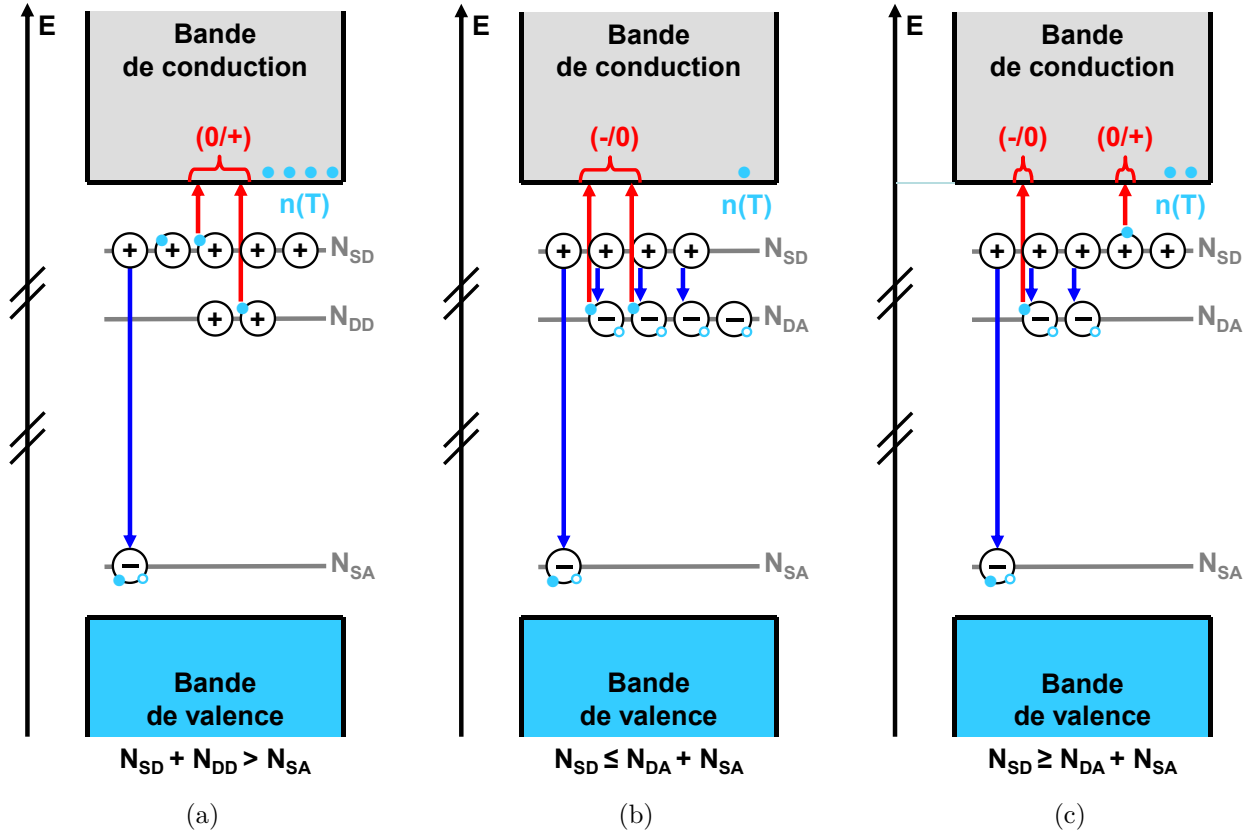


FIGURE 3.33 – Diagramme de bande d'énergie  $E(x)$  dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$  contenant un niveau profond pouvant être ionisé thermiquement, et correspondant aux cas (a), (b) et (c) discutés dans le texte.

### 3.6.1 Mobilité des porteurs

Nous avons vu dans le chapitre 2, que les mécanismes de diffusion extrinsèques associées à la diffusion des électrons libres par les impuretés neutres et par les impuretés ionisées, dépendent respectivement de la concentration de centres neutres  $N_n$  et de centres ionisés  $N_i$  (tab. 2.5). Ces deux grandeurs pouvant être reliées au nombre total d'impuretés :

$$N_{total} = N_i + N_n \quad (3.3)$$

Cependant, l'évolution en température des quantités  $N_n$  et  $N_i$  va être différente en fonction du type des impuretés mises en jeu (donneur ou accepteur) et notamment de leur capacité à être ionisées thermiquement. Pour illustrer cela, nous allons considérer 4 types d'impuretés en fonction de leur position dans la bande interdite du semiconducteur :

- Les impuretés de type donneur peu profond ou « shallow donor » :  $N_{SD}$
- Les impuretés de type donneur profond ou « deep donor » :  $N_{DD}$
- Les impuretés de type accepteur peu profond ou « shallow acceptor » :  $N_{SA}$
- Les impuretés de type accepteur profonds, suffisamment proches de la bande de conduction pour être ionisées thermiquement ou « deep acceptor » :  $N_{DA}$

Ainsi, pour exprimer les quantités  $N_n$  et  $N_i$  on peut distinguer 3 cas, illustrés sur la figure 3.33 pour un semiconducteur de type  $n$ , en fonction du type, donneur ou accepteur, du centre profond considéré :

**(a) Le centre profond est de type donneur et  $N_{SD} + N_{DD} > N_{SA}$  (fig. 3.33a) :**

Une partie des électrons présents sur les niveaux donneurs « shallow »  $N_{SD}$  et « deep »  $N_{DD}$ , vont se dés-exciter sur l'ensemble des niveaux accepteurs  $N_{SA}$  (centres compensateurs). Les centres donneurs non compensés, peuvent ensuite être ionisés thermiquement et émettre leurs électrons  $n(T)$  vers la bande de conduction au travers d'une transition  $(0/+)$ . Les niveaux accepteurs  $N_{SA}$  sont suffisamment éloignés de la bande de conduction pour ne pas être ionisés thermiquement. C'est le cas détaillé dans le chapitre 2 et que nous avons pris en compte jusqu'ici. On a alors une quantité de centres ionisés,

$$N_i = 2.N_{SA} + n(T) \quad (3.4)$$

et de centres neutres,

$$N_n = N_{total} - N_i = N_{SD} - N_{SA} - n(T) \quad (3.5)$$

**(b) Le centre profond est de type accepteur et  $N_{SD} \leq N_{DA} + N_{SA}$  (fig. 3.33b) :**

De la même manière que dans le cas précédent (a), les électrons présents sur les atomes donneurs « shallow »  $N_{SD}$  vont compenser les niveaux accepteurs  $N_{DA}$  et  $N_{SA}$ . Comme la concentration de niveaux donneurs « shallow »  $N_{SD}$  est inférieure à la concentration totale de niveaux accepteurs  $N_{DA} + N_{SA}$ , celui-ci est donc complètement vide d'électrons en l'absence d'agitation thermique. Cependant, les niveaux accepteurs « deep »  $N_{DA}$  sont ici suffisamment proches de la bande de conduction pour pouvoir être ionisé thermiquement. Ainsi l'ensemble des électrons  $n(T)$  émis thermiquement vers la bande de conduction vont provenir de ce niveau accepteur « deep »  $N_{DA}$ . On parle ici de transition « donneur »  $(-/0)$  à partir d'un

niveau accepteur proche de la bande de conduction. La quantité de centres ionisés est alors [157],

$$N_i = 2.N_{SD} - n(T) \quad (3.6)$$

et celle de centres neutres,

$$N_n = N_{total} - N_i = N_{SA} + N_{DA} - N_{SD} + n(T) \quad (3.7)$$

**(c) Le centre profond est de type accepteur et  $N_{SD} > N_{DA} + N_{SA}$  (fig. 3.33c) :**

Ici, la configuration est exactement la même que dans le cas précédent (b) à la différence près qu'il reste des électrons sur les niveaux donneurs « shallow »  $N_{SD}$  après compensation de tous les accepteurs présents dans le matériau. Les électrons  $n(T)$  émis thermiquement vers la bande de conduction peuvent alors provenir des donneurs « shallow »  $N_{SD}$  non ionisés par compensation des accepteurs, soit des accepteurs « deep »  $N_{DA}$  proches de la bande de conduction et qui peuvent donc réémettre leurs électrons vers la bande de conduction. On a ici un cas général concernant la présence d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction et qui décrit également le cas précédent (b). On doit alors considérer d'une part la transition (0/+) du donneur  $N_{SD}$  et d'autre part la transition (-/0) de l'accepteur  $N_{DA}$ . On a alors un nombre de centres ionisés,

$$N_i = N_{SA}^- + N_{DA}^- + N_{SD}^+ \quad (3.8)$$

soit d'après ce que nous avons vu dans la section 2.4 du chapitre 2,

$$N_i = N_{SA} + \left( \frac{N_{DA}}{1 + K_{DA} \exp\left(\frac{E_{DA} - E_F}{k_B T}\right)} \right) + N_{SD} \left( 1 - \frac{1}{1 + K_{SD} \exp\left(\frac{E_{SD} - E_F}{k_B T}\right)} \right) \quad (3.9)$$

et toujours avec la concentration de centres neutres,

$$N_n = N_{total} - N_i = N_{SA} + N_{DA} + N_{SD} - N_i \quad (3.10)$$

Outre la dépendance en température de la quantité de centres neutres  $N_n$  et ionisés  $N_i$  que nous venons de voir, la présence en quantité suffisante d'un niveau profond de type accepteur à proximité de la bande de conduction va également modifier l'équation de neutralité électrique qui permet de décrire l'évolution de la densité de porteurs libres en fonction de la température.

### 3.6.2 Densité de porteurs

Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, nous avons déjà déterminé l'équation de neutralité qui tient compte de la présence d'un niveau accepteur suffisamment proche de la bande de conduction pour être ionisé thermiquement (voir chapitre 2, section 2.4.1.4).

Sur la figure 3.34 qui représente la concentration de porteurs libres en fonction de la température mesurée par effet Hall sur un échantillon recuit d'origine hydrothermale, nous avons réalisé un ajustement en utilisant les deux modèles discutés précédemment. A savoir en utilisant une équation de neutralité qui tient compte dans un cas de la présence de deux niveaux donneurs et dans l'autre cas d'un seul niveau donneur et d'un accepteur proche de la bande de conduction.

On peut observer sur la figure 3.34, que l'utilisation des deux modèles permet de décrire de manière équivalente l'évolution de la concentration de porteurs libres en fonction de la température.

On peut d'ailleurs remarquer que l'on obtient à partir de l'ajustement des données expérimentales, exactement les mêmes valeurs de concentration et d'énergie d'ionisation pour les deux niveaux, quelque soit le modèle utilisé (tab. 3.11). Par contre la valeur de la compensation par les accepteurs  $N_{SA}$ , non ionisables thermiquement, diffère suivant le cas considéré.

En tenant compte des mécanismes de diffusion des porteurs, différentes dans les deux cas, on pourra sans doute discriminer les deux modèles de par la valeur de la compensation obtenue. Cette étude est actuellement en cours et n'a pas pu être menée à terme dans le cadre de ce manuscrit de thèse mais fera l'objet d'une étude à venir.

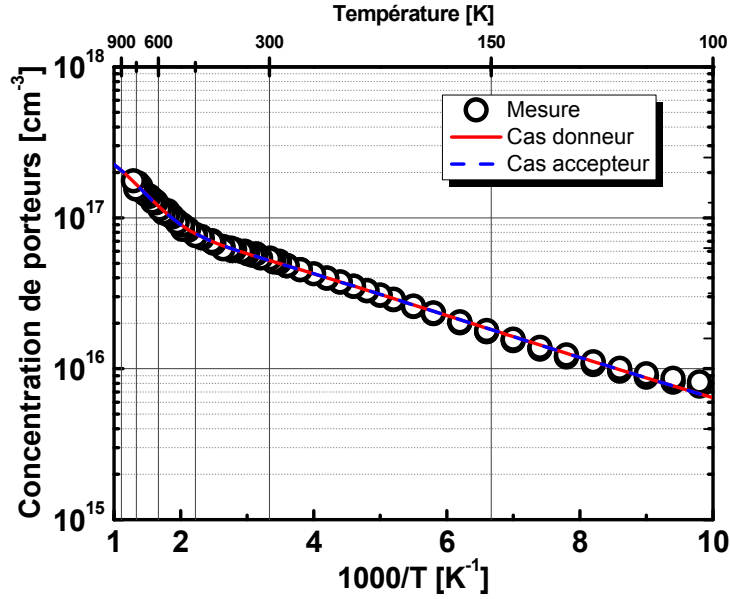


FIGURE 3.34 – Évolution en température de la densité de porteurs libre mesurée par effet Hall. Mesure (symboles), ajustement à partir de l'équation de neutralité à deux niveaux, lorsque le niveau profond est de type donneur (ligne continue bleue) correspondant au cas (a) dans le texte, et lorsque le niveau profond est accepteur (ligne pointillée rouge) correspondant au cas (c) dans le texte. Tous les paramètres sont laissés libres lors de l'ajustement.

Nature du niveau profond	$E_{SD}^d$ [meV]	$N_{SD}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_{DD}^d$ [meV]	$N_{DD}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_{DA}^d$ [meV]	$N_{DA}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_{SA}$ [cm <sup>-3</sup> ]
Cas donneur (a)	15	$1.06 \times 10^{18}$	258	$2.05 \times 10^{17}$	-	-	$9.60 \times 10^{17}$
Cas accepteur (c)	15	$1.06 \times 10^{18}$	-	-	258	$2.05 \times 10^{17}$	$7.55 \times 10^{17}$

TABLE 3.11 – Paramètres de l'équation de neutralité obtenus à partir de l'ajustement des mesures de densité de porteur en fonction de la température mesurée par effet Hall sur un échantillon hydrothermal recuit à haute température, lorsque le niveau profond est de type donneur (cas a) ou lorsque le niveau profond est de type accepteur (cas c).

### 3.7 Bilan sur le dopage résiduel de type $n$ du ZnO massif

Dans ce chapitre nous avons étudié le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO massif provenant principalement de deux types de croissance : la synthèse chimique en phase vapeur (CVT) et la synthèse hydrothermal (HT).

En utilisant la complémentarité des mesures capacitives (C(V), spectroscopie d'admittance, DLTS) et des mesures de transport (effet Hall et résistivité), et en limitant les effets de conduction de surface des échantillons grâce à des traitements appropriés, nous sommes parvenus à obtenir des informations précises sur le dopage résiduel de ces échantillons.

Lors des mesures préliminaires, nous avons identifié une différence importante de conductivité entre les échantillons hydrothermaux (HT) recuits et non recuits ainsi qu'avec les échantillons CVT. De manière générale nous avons mesuré des résistivités  $\rho_{HT} > \rho_{CVT} > \rho_{HT-recuits}$ . Nous pouvons retenir comme ordres de grandeurs des résistivités  $> 1000 \Omega.cm$  pour les échantillons hydrothermaux,  $> 10 \Omega.cm$  pour échantillons les CVT et  $< 1 \Omega.cm$  pour les échantillons hydrothermaux après une étape de recuit à haute température (1400°C).

En utilisant à la fois les données expérimentales de densité et de mobilité des porteurs en fonction de la température, nous avons pu évaluer dans le cadre d'un modèle à 1 donneur, la compensation ainsi que la concentration et l'énergie d'ionisation des dopants majoritaires dans ces échantillons. Nous avons ensuite mis en évidence, à l'aide de mesures d'effet Hall en température, que cette différence importante de résistivité entre les échantillons est liée à l'énergie d'ionisation du dopant majoritaire le moins profond.

Nous avons ainsi identifié, pour les échantillons hydrothermaux (non recuits), un niveau majoritaire « deep » relativement profond, à environ 330 meV du bas de la bande de conduction avec une concentration de l'ordre de  $10^{18} cm^{-3}$ .

Après une étape de recuit de « purification » à haute température, la conductivité des échantillons hydrothermaux augmente et est reliée à l'ionisation d'un niveau « shallow » moins profond, à environ 40 meV de bas de la bande de conduction et avec une concentration de l'ordre de  $10^{17} cm^{-3}$ . De manière similaire, nous avons obtenu pour les échantillons CVT une énergie d'ionisation du donneur majoritaire également de l'ordre de 40 meV, mais en concentration moins importante que les échantillons hydrothermaux recuits ( $10^{15}$  à  $10^{17} cm^{-3}$ ). Cette différence de concentration de donneurs a d'ailleurs été confirmée par des mesures  $C(V)$ , où nous avons mesuré une concentration de dopants 10 à 100 fois plus faible dans les échantillons CVT que dans les échantillons hydrothermaux en raison d'une plus grande pureté des échantillons CVT mise en évidence par des mesures GDMS.

Nous avons également étudié l'effet de la température des recuits post-croissance (sous oxygène) sur la conductivité des échantillons hydrothermaux. Ceci nous a permis de constater que le changement important de conductivité des échantillons hydrothermaux, associé à un niveau « deep » avant recuit puis à un niveau « shallow » après recuit à haute température, se fait progressivement avec l'augmentation de la température de recuit. Nous avons alors cherché à savoir si ce « transfert » de conductivité se faisait par transformation du niveau « deep » en « shallow » ou par activation thermique d'un nouveau niveau.

Une première mesure de spectroscopie d'admittance nous a permis de mettre en évidence la persistance du niveau profond après recuit, même s'il n'est plus responsable de la conductivité des échantillons à température ambiante.

Dans un second temps, grâce à des mesures d'effet Hall réalisées à haute température (jusqu'à 800K), nous avons démontré la coexistence de ces deux niveaux « deep » et « shallow » avant et après l'étape de recuit à haute température.



Pour ajuster les données expérimentales de densité et de mobilité des porteurs en fonction de la température nous avons alors considéré un modèle à 2 donneurs qui nous a permis d'obtenir une valeur plus précise de l'énergie d'ionisation de ces deux niveaux. Ainsi, nous avons trouvé une énergie d'ionisation de l'ordre de  $25\text{ meV}$  pour le niveau « shallow » et de l'ordre de  $245\text{ meV}$  pour le niveau « deep », dans des concentrations similaires de l'ordre de  $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ .

De plus, nous avons démontré que le niveau « deep » est présent en concentration similaire avant et après recuit, et qu'il est responsable de la conductivité de l'échantillon recuit au delà de 400K. Cette observation nous a permis d'affirmer l'apparition d'une conductivité associée à un niveau peu profond après recuit ne se fait pas au détriment du niveau le plus profond, et donc que ces deux niveaux ne sont pas issus d'un même centre.

A partir de nos ajustements, nous avons également pu évaluer la compensation des échantillons aux alentours de quelques  $10^{17}\text{ cm}^{-3}$  avant et après recuit. Dans le cas des échantillons non recuits, cette valeur de compensation relativement élevée ( $N_D/N_A \sim 1.5$ ) est responsable de l'ionisation de l'ensemble des niveaux peu profonds, ce qui explique l'absence de régime d'ionisation lié à ce niveau sur les mesures d'effet Hall en température.

Dans la dernière section de ce chapitre, nous avons ensuite utilisé la spectroscopie à transitoire de capacité (DLTS) pour obtenir des informations complémentaires concernant le niveau « deep » se trouvant, d'après les mesures d'effet Hall, à environ  $245\text{ meV}$  du bas de la bande de conduction. Pour cela, nous avons utilisé un échantillon de ZnO CVT sur lequel nous avons identifié une concentration importante de niveaux profonds. En utilisant une méthode de mesure utilisant des transitoires « logarithmique », nous avons réussi à mettre en évidence que le signal DLTS associé à ce niveau profond comportait en fait 3 composantes, dont une majoritaire et d'énergie  $E_C - E_T \sim 245\text{ meV}$  équivalente aux résultats d'effet Hall à haute température obtenus sur un échantillon hydrothermal. Les deux autres composantes se trouvant à environ  $140$  et  $205\text{ meV}$  du bas de la bande de conduction.

Afin de situer nos résultats par rapport à la littérature, nous avons rassemblé la plupart des résultats récents obtenus par effet Hall [6, 103, 139–141, 147–153] et par des méthodes capacitatives, comme la DLTS ou la spectroscopie d'admittance [150, 152–154, 158–178], et qui relatent la présence de niveaux d'impuretés localisées entre  $100$  et  $400\text{ meV}$  de la bande de conduction du ZnO (fig. 3.35).

Concernant les résultats des mesures capacitatives de la littérature, il faut préciser cependant que la grande majorité des publications ne contiennent pas de diagramme d'Arrhénius, ou alors avec un nombre de points très réduits. La présence d'un piège sur cette gamme de température des spectre DLTS est attribuées très souvent à un niveau dénommé « E3 » dans la littérature dont l'énergie et la section de capture sont données comme indications dans le texte de l'article, mais pas spécifiquement comme des données mesurées avec précision. On trouve de ce fait beaucoup d'article qui donne très souvent une valeur fixe de  $290$  ou de  $300\text{ meV}$  pour l'énergie de ce piège. Ceci qui explique le grand nombre de point alignés sur la figure 3.35b pour ces deux valeurs d'énergie  $E_C - E_T$ . On peut remarquer cependant une grande dispersion des valeurs, tant pour les énergies que pour les sections de capture de ces pièges mesurés entre  $100$  et  $400\text{ meV}$  du bas la bande de conduction du ZnO (fig. 3.35).

Ce niveau « E3 » est très fréquemment observé dans la littérature, et de surcroit, sur une grande quantité d'échantillons de ZnO de nature très différente (couche mince MOVPE, couche mince MBE, massif hydrothermale, massif en bain fondu, massif CVT et ZnO polycristallin). Ce défaut est donc sans doute associé à un défaut intrinsèque du ZnO ou à une impureté liée à la métallurgie du zinc et qui pourrait être commune à différents procédés de



croissance.

Cette dispersion provient certainement du fait que ce niveau contient plusieurs composantes qui ne sont pas forcément présentes en concentration équivalentes dans toutes ces études. Une des solutions pour limiter les incertitudes liées à cette forte dispersion de valeur, peut consister à réaliser l'ensemble de ces mesures complémentaires (effet Hall, résistivité,  $C(V)$  et DLTS) sur un même échantillon. Cette étude est actuellement en cours sur l'échantillon que nous avons vu dans les mesures de DLTS de ce chapitre, et qui présente une forte concentration de niveaux profonds entre 100 et 400  $meV$  de la bande de conduction.

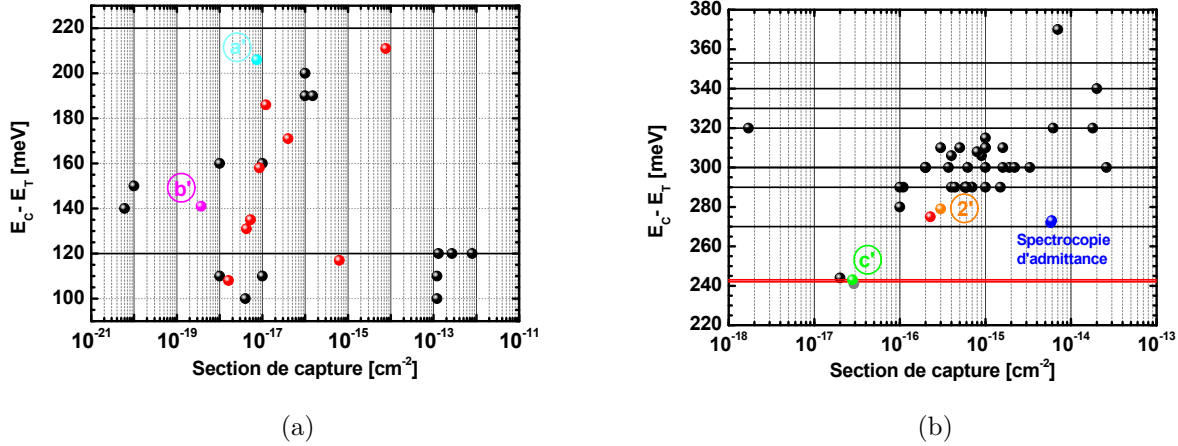


FIGURE 3.35 – Énergies et sections de capture des pièges mesurés par des méthodes capacitatives entre 100 et 220  $meV$  (a) et entre 220 et 400  $meV$  (b). Valeurs extraites de la littérature (symboles noir). Valeurs obtenues dans ce manuscrit (orange, vert, cyan et magenta) et valeurs obtenues dans d'autres études du laboratoire (rouge). Les lignes continues représentent les énergies d'ionisation mesurées par effet Hall dans la littérature (noir) et dans ce manuscrit (rouge).

Enfin, à la fin de ce chapitre, nous avons vu que les sections de capture obtenues pour ces niveaux profonds ne sont pas caractéristiques de niveaux donneurs, mais plutôt de niveaux accepteurs. Des analyses SIMS complémentaires nous ont également permis d'avancer l'hypothèse que ces différents niveaux de type accepteurs pourraient être liés à la présence de cuivre (Cu), d'azote (N) et de silicium (Si), mais ces observations demandent encore à être confirmées sur un plus grand nombre d'échantillons. De la même manière, nous avons également pu démontrer de manière plus précise que ce ou ces niveaux profonds ne sont ni associés au lithium (Li) ni à des défauts liés à l'oxygène comme la lacune d'oxygène  $V_O$ . Enfin, toujours à partir des analyses SIMS nous avons mis en évidence que le bore (B) semble être le niveau donneur majoritaire dans les échantillons CVT.

Nous avons vu également que la présence d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction peut être à l'origine d'une transition de type donneur et émettre un électron vers cette bande de conduction. Ce modèle est d'ailleurs parfaitement compatible avec l'évolution de la concentration de porteurs libres avec la température mesurée par effet Hall. Les études complémentaires associées aux mécanismes de diffusion des porteurs libres en considérant un accepteur proche de la bande de conduction n'ont pas pu être menées à terme dans le cadre de ce manuscrit mais feront l'objet d'un travail ultérieur.

Nous venons donc de voir dans ce chapitre, que le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO n'est pas de toute simplicité. Cependant sa bonne compréhension est un prérequis indispensable pour espérer lever le verrou technologique majeur du dopage de type  $p$ . Dans le chapitre suivant, nous allons aborder cette problématique, du dopage de type  $p$  du ZnO, à la lumière de nos résultats obtenus sur le dopage résiduel de type  $n$  de ce dernier.



# Chapitre 4

## Essais de dopage de type $p$ du ZnO

### Sommaire

---

<b>4.1 Généralités</b>	<b>151</b>
<b>4.2 Dopage de type <math>p</math> du ZnO par substitution</b>	<b>152</b>
<b>4.3 Le dopage azote</b>	<b>156</b>
4.3.1 État de l'art du dopage azote	156
4.3.2 Tentatives de dopage de type $p$ par implantation ionique d'azote	157
<b>4.4 Le dopage arsenic</b>	<b>167</b>
4.4.1 Motivations	167
4.4.2 Tentatives de dopage de type $p$ du ZnO par diffusion d'arsenic	169
<b>4.5 Bilan sur les essais de dopage de type <math>p</math> du ZnO</b>	<b>174</b>

---

### 4.1 Généralités

Le dopage  $p$  de ZnO reste pour l'instant le verrou technologique majeur de la filière visant à réaliser des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement réalisées à base de ZnO. Plusieurs raisons sont invoquées pour expliquer les difficultés d'obtenir un dopage et une conductivité de type  $p$  :

- Les phénomènes d'auto-compensation des accepteurs par des défauts natifs de type  $n$  qui possèdent une faible énergie de formation tels que le Zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) ou la lacune d'oxygène ( $V_O$ ) [113, 114, 179] que nous avons vu au chapitre 3.
- La présence d'impuretés résiduelles de type donneur en concentrations importantes, liées aux procédés de croissance du ZnO et de la métallurgie du zinc, qui peuvent induire des niveaux donneurs proches de la bande de conduction du ZnO, tels que l'hydrogène ( $H$ ), l'aluminium ( $Al$ ), le lithium ( $Li$ ) ou le gallium ( $Ga$ ) [30] (cf chap. 3).
- La faible solubilité des dopants potentiels est également une difficulté supplémentaire à la formation d'une quantité suffisante d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type  $p$  surtout lorsque le matériau présente un dopage résiduel important de type  $n$  [180].
- La grande énergie d'ionisation de la plupart des dopants potentiels est également un problème puisque qu'elle limite la quantité de porteurs libres (trous) à la température d'utilisation du dispositif [181], et donc la conductivité des échantillons.

- L’instabilité de certains dopants (si ils existent vraiment) au sein du réseau cristallin, qui entraîne un retour à une conductivité de type  $n$  après un certain temps [182].

Il existe pourtant dans la littérature, une quantité très importante de travaux relatant un comportement de type  $p$  d’échantillons de ZnO. Malheureusement dans de nombreux cas les résultats ne semblent pas très fiables.

On trouve souvent des tableaux de données avec des valeurs de résistivité, de type, de densité et de mobilité des porteurs, obtenus par des mesures d’effet Hall, qui varient énormément en fonction de certains paramètres de croissance ou de recuits [183–185], mais sans études en température ou vérification d’ohmicité des contacts.

On trouve notamment, énormément de résultats obtenus sur des échantillons de mauvaise qualité cristalline [186, 187] où il est difficile de connaître l’homogénéité des échantillons. Or ceci peut induire de fortes erreurs sur les mesures d’effet Hall [75, 78]. On trouve par exemple des valeurs de mobilité de trou anormalement élevées ( $> 1000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) [188], alors qu’elle est théoriquement inférieure à  $12 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [189].

On trouve également dans la littérature beaucoup de démonstrations d’obtention de dopage  $p$  uniquement à partir de caractéristiques  $I(V)$  qui redressent et réalisées en vertical sur des homo ou hétéro jonctions très variées, mais sans observer de tension de seuil et/ou sans vérification d’ohmicité des contacts.

Il est alors difficile d’affirmer que le caractère redresseur de la caractéristique  $I(V)$  est bien une preuve de la présence de porteurs libres de charge positive, et que ce n’est pas la nature des contacts qui est à l’origine du redressement observé [185, 190].

Nous verrons dans ce chapitre les difficultés que nous avons également rencontré pour identifier et caractériser de manière fiable un dopage de type  $p$  sur nos échantillons.

Théoriquement, il est cependant possible de créer des niveaux accepteurs dans la bande interdite du ZnO. Pour cela différentes stratégies sont possibles mais qui devront être associées à une réduction importante du dopage résiduelle de type  $n$  pour pouvoir observer une conductivité associée à des trous.

## 4.2 Dopage de type $p$ du ZnO par substitution

La méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation ( $Zn^{2+}$ ) de la colonne  $II$  par une impureté de la colonne  $I$ , ou à substituer l’anion ( $O^{2-}$ ) de la colonne  $VI$  par une impureté de la colonne  $V$  (fig. 4.1).

Ainsi, on introduit un atome au sein du réseau cristallin qui possède un électron périphérique en moins par rapport à l’atome auquel il se substitue. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d’un trou autour de cette atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence.

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les périodes (1 à 7) et les groupes (I à VIII A). Les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Les éléments surlignés en jaune (Zn, Cu, Ag, Au, Hg) sont des candidats pour la substitution du zinc. Les éléments surlignés en cyan (N, O, P, As, Sb, Bi, Te, Po) sont des candidats pour la substitution de l'oxygène. Les éléments surlignés en magenta (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; B, Al, Ga, In, Tl; C, Si, Ge, Sn, Pb; N, P, As, Sb, Bi; O, S, Se, Te, Po; F, Cl, Br, I, At) sont des candidats pour la substitution de l'azote.

FIGURE 4.1 – Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type accepteurs dans le ZnO (jaune), par substitution de l'oxygène (cyan) ou du zinc (magenta).

On peut alors envisager les candidats suivants pour la substitution de l'anion  $O^{2-}$  :

- Colonne VA :
  - Azote (*N*) [122, 171, 181, 182, 187, 191–211]
  - Phosphore (*P*) [181, 197, 212–229]
  - Arsenic (*As*) [181, 186, 197, 223, 230–246]
  - Antimoine (*Sb*) [181, 183–185, 188, 232, 244, 247–255]
  - Bismuth (*Bi*) [256, 257]
- Colonne VB :
  - Vanadium (*V*)
  - Niobium (*Nb*)
  - Tantale (*Ta*)

Et pour la substitution du cation  $Zn^{2+}$  :

- Colonne IA :
  - Hydrogène (*H*) [119, 135, 258–260]
  - Lithium (*Li*) [120, 121, 176, 181, 261–267]
  - Sodium (*Na*) [121, 181, 263, 266, 268, 269]
  - Potassium (*K*) [121, 181, 266]
  - Rubidium (*Rb*) [266]
  - Césium (*Cs*)
- Colonne IB :
  - Cuivre (*Cu*) [123–125, 270, 271]
  - Argent (*Ag*) [124, 266, 271–278]
  - Or (*Au*) [124]

Groupe	Élément	Énergie d'ionisation théorique [meV]*	Substitution possible **	Rayon atomique***	Électronégativité (Pauling) <sup>1****</sup>	Références
Substitution de l'oxygène						
V <sub>A</sub>	N	400	oui	1.17	0.88	[122, 181, 278]
	P	550	oui	2.04	0.64	[181, 224, 228]
	As	930	oui	2.38	0.63	[181, 232, 244]
	Sb	1150	oui	2.77	0.60	[181, 232, 244]
	Bi	130 (exp.)	-	2.98	0.59	[256]
V <sub>B</sub>	V	-	-	3.56	0.47	-
	Nb	-	-	4.13	0.46	-
	Ta	-	-	4.17	0.44	-
Substitution du zinc						
I <sub>A</sub>	H	(donneur)	non	0.37	1.35	[119, 258, 260]
	Li	200	oui	1.18	0.60	[120, 181, 263]
	Na	170	-	1.34	0.57	[181, 263]
	K	320	-	1.71	0.50	[181, 266]
	Rb	-	-	1.86	0.50	[266]
	Cs	-	-	2.10	0.48	-
I <sub>B</sub>	Cu	700	oui	1.02	1.17	[124]
	Ag	400	oui	1.16	1.18	[124, 274, 278]
	Au	500	oui	1.23	1.56	[124]

TABLE 4.1 – Paramètres concernant l'énergie d'ionisation, l'énergie de formation, la dimension des dopants et leur électronégativité, qui permettent de discriminer les candidats pour l'obtention d'un dopage de type *p* efficace dans le ZnO

\*Valeur la plus faible parmi différents calculs ab-initio

\*\*D'après l'énergie de formation du dopant en site substitutionnel en fonction des conditions riches oxygène ou zinc et de la position du niveau de Fermi.

\*\*\*Rapport des rayons atomiques du dopant et de l'atome auquel il se substitue. (source : [www.webelements.com](http://www.webelements.com))

\*\*\*\*Rapport des électronégativité du dopant et de l'atome auquel il se substitue. (source : [www.webelements.com](http://www.webelements.com))

Cependant, le meilleur candidat doit aussi être relativement stable au sein du réseau cristallin (et donc avoir une taille relativement proche de l'atome auquel il se substitue) et permettre de créer un niveau de type accepteur possédant une énergie de formation favorable, une solubilité importante et une énergie d'ionisation suffisamment faible, afin d'obtenir une concentration suffisante de porteurs libres (trous) compatible avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent (LED).

D'après les valeurs théoriques de rayon atomique, représentés schématiquement sur la figure 4.2, on peut voir qu'il est préférable de choisir un dopant de numéro atomique relativement proche de l'atome auquel il doit se substituer, si l'on veut qu'ils aient des dimensions proches. Si l'atome dopant est trop petit, il risque de ne pas être stable au sein du réseau cristallin. Inversement, s'il est trop gros, il risque d'entraîner une déformation du réseau et d'être difficile à incorporer en site substitutionnel.

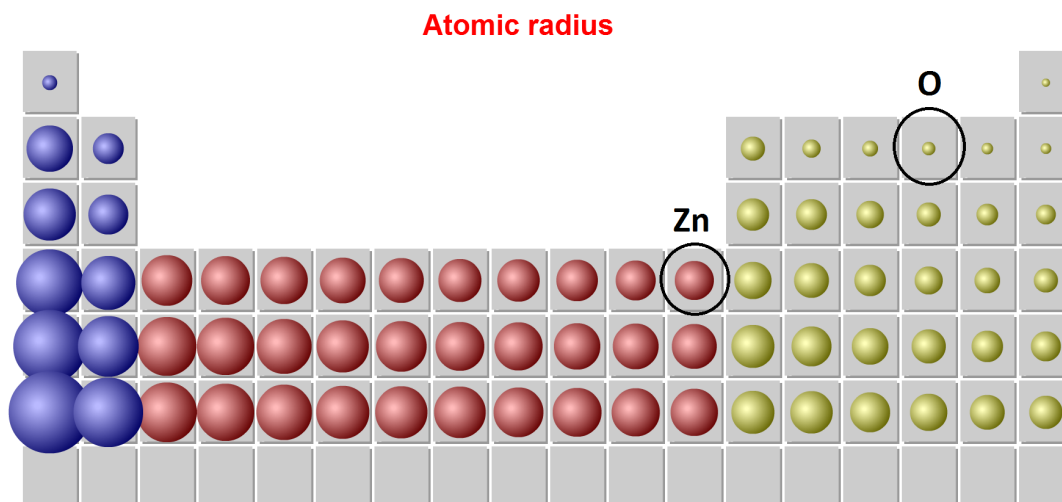


FIGURE 4.2 – Représentation schématique du rayon atomique des éléments en fonction de leur position dans la classification périodiques. Source : [www.webelements.com](http://www.webelements.com)

Dans le tableau 4.1 sont listés des paramètres concernant l'énergie d'ionisation, l'énergie de formation, la dimension des dopants et leur électronégativité, qui permettent de discriminer le ou les meilleurs candidats pour l'obtention d'un dopage de type *p* efficace dans le ZnO.

On peut observer à partir des valeurs listées dans ce tableau 4.1 que la plupart des dopants potentiels sont à l'origine de défauts accepteurs profonds possédant une forte énergie d'ionisation et conduisent donc difficilement à une conductivité de type *p*. Il faut également noter que l'hydrogène (H) se comporte comme un donneur et peut être à l'origine de la passivation des accepteurs [119, 135, 258, 260]. Le lithium (Li) en site zinc, est d'ailleurs décrit dans la littérature comme fréquemment passivé par l'hydrogène [120].

Il apparaît finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type *p* du ZnO, appartiennent au groupe  $V_A$  (N, P, et As) [11], notamment en raison de la faible énergie de formation des lacunes d'oxygène [114], mais avec cependant de nombreuses limitations [181, 232].

Parmi ces éléments, l'azote semble être le meilleur candidat : il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux de l'oxygène, ce qui lui permet de se substituer plus facilement à l'oxygène que les autres éléments de la colonne  $V_A$  [181]. L'azote est d'ailleurs utilisé comme dopant dans d'autres matériaux II-VI comme le ZnSe [279–281] et le ZnS [281, 282].

Nous avons donc choisi de réaliser des essais de dopage de type *p* sur ZnO, à partir de l'impureté azote qui apparaît comme le meilleur candidat en substitution de l'oxygène. Nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre, dans la section consacrée au dopage azote, les limitations liées à ce choix ainsi que les résultats expérimentaux obtenus par implantation ionique.

A la suite de ces essais de dopage de type *p* par implantation ionique d'azote, nous verrons également les résultats obtenus à partir de tentatives de dopage *p* en utilisant l'impureté arsenic, malgré les caractéristiques apparemment peu favorables de cet élément (taille, électronégativité et énergie d'ionisation).



## 4.3 Le dopage azote

### 4.3.1 État de l'art du dopage azote

Nous venons de voir dans la section précédente, concernant le dopage par substitution, que l'azote semble être le dopant de type accepteur le plus favorable dans le ZnO. Il faut également préciser que si les premiers calculs *ab-initio* donnaient des niveaux accepteurs liés à l'azote en substitution de l'oxygène  $N_O$  relativement peu profonds [283], des calculs plus récents donnent une énergie d'ionisation plus importante pour ce défaut .

Plusieurs valeurs existent dans la littérature, de l'ordre de 400 meV [181], 1.3 eV [122] ou encore autour de 1.6 eV [284]. La valeur de 1.3 eV calculée par J. L. Lyons et al semble d'ailleurs avoir été vérifiée expérimentalement par des mesures de photoluminescence [285].

Pourtant, il existe également dans la littérature, de nombreux résultats expérimentaux de dopage azote qui mettent en évidence un accepteur lié à l'azote avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 190 meV [194, 195, 204, 206, 210, 211, 286–289] ou vers 580 meV [171, 175, 211], qui serait non pas relié à l'accepteur azote en site oxygène  $N_O$  mais à des complexes  $N_{Zn} - V_O$  [290],  $N - H - N$  [206], ou à des agrégats contenant de l'azote comme  $ZnN_4$  [291] ou  $BN_4$  [292].

Finalement, malgré la présence de niveaux accepteurs plus ou moins profonds dans la bande interdite du ZnO, les échantillons dopés à l'azote reste de type  $n$  ou deviennent très résistifs. Il faut également souligner qu'il existe une limitation supplémentaire liée au dopage azote, qui réside dans le fait que la molécule  $N_2$  en substitution de l'oxygène  $(N_2)_O$ , est un défaut très favorable en terme d'énergie de formation et très stable dans le ZnO. Mais malheureusement ce défaut est à l'origine d'un niveau donneur très peu profond [293–296] et donc à l'origine d'auto-compensation de l'accepteur azote en site oxygène  $N_O$ . Ce phénomène d'auto-compensation, auquel s'ajoute la passivation des accepteurs par l'hydrogène [134] et la compensation par les impuretés résiduelles de type donneur, rend encore plus difficile la mesure d'une conductivité type  $p$ .

A partir de l'ensemble de ces considérations, et malgré ces limitations, nous avons décidé dans le cadre de cette thèse, de tenter de doper le ZnO de type  $p$  en utilisant l'impureté azote, qui reste un des dopants les plus prometteurs et les plus étudiés dans la littérature.

La figure 4.3 représente la concentration théorique de porteurs libres (trous) dans le ZnO en fonction de la température pour deux valeurs de l'énergie d'ionisation du dopant accepteur lié à l'azote  $E_A = 190$  meV et  $E_A = 400$  meV. Ces deux valeurs correspondent respectivement au supposé accepteur peu profond lié à l'azote et la valeur théorique la plus faible d'énergie d'ionisation de l'azote en site oxygène  $N_O$ . On a considéré ici une compensation  $N_D = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> qui correspond à l'ordre de grandeur de la concentration de donneurs que nous avons déterminé dans le chapitre précédent sur des échantillons hydrothermaux non intentionnellement dopés.

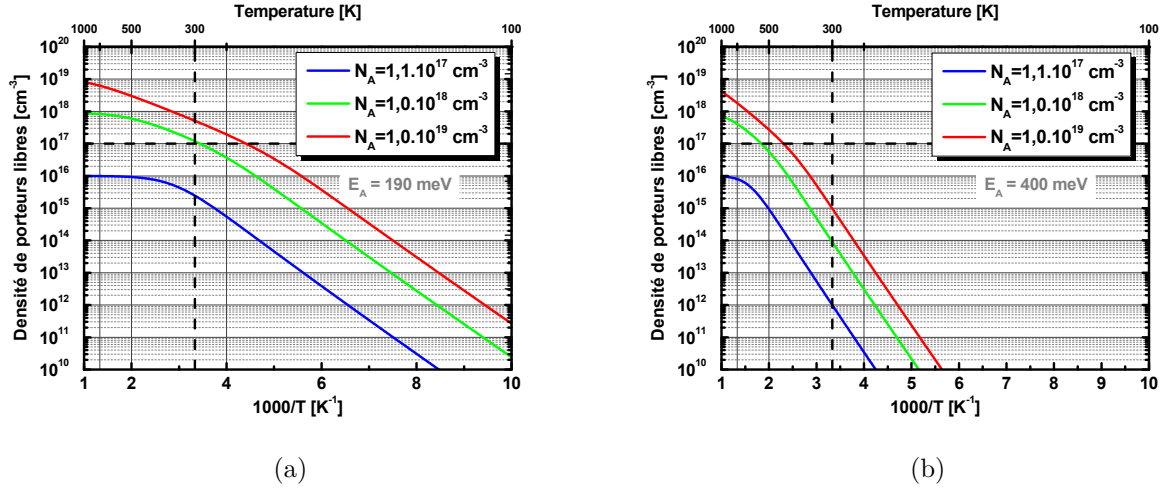


FIGURE 4.3 – Concentration de porteurs libres positifs (trous) dans le ZnO en fonction de la température et pour deux valeurs différentes de l'énergie d'ionisation de l'accepteur discutées dans le texte. (a)  $E_A = 190 \text{ meV}$  et (b)  $E_A = 400 \text{ meV}$ . Les calculs ont été réalisés en considérant une valeur de compensation  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , une masse effective des trous  $m^* = 0.64$  et un facteur de dégénérescence  $g_0/g_1 = 4$  [297].

On peut voir sur cette figure, que si l'on désire obtenir une concentration de trous à température ambiante de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , il est nécessaire d'avoir une concentration d'accepteurs de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans le cas le plus favorable où  $E_A = 190 \text{ meV}$ . Dans le cas le moins favorable, où l'énergie du dopant est de l'ordre de  $400 \text{ meV}$ , cette valeur de concentration de porteur n'est pas atteinte, même pour une concentration de dopants de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est incompatible avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent. On peut cependant espérer qu'à très forte concentration d'impuretés de type accepteur, l'énergie d'ionisation diminue suffisamment pour atteindre une valeur suffisante de porteurs libre à la température de fonctionnement du dispositif [298].

Or, l'azote possède une solubilité à l'équilibre thermodynamique relativement faible dans le ZnO, de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [299–301]. Nous avons donc choisi, pour tenter de dépasser cette limitation, d'introduire cette impureté à l'aide d'une méthode de dopage ex-situ et hors équilibre : l'implantation ionique.

### 4.3.2 Tentatives de dopage de type $p$ par implantation ionique d'azote

Dans cette étude, dédiée aux essais de dopage de type du ZnO par implantation ionique d'azote, nous avons également cherché à limiter les phénomènes d'auto-compensation que nous avons vu précédemment, notamment par les lacunes d'oxygène. Pour cela, nous avons étudié l'influence de recuits post-implantation sous oxygène, ainsi que l'effet de la co-implantation azote-oxygène pour tenter de réduire la concentration d'éventuels centres compensateurs liés aux lacunes d'oxygène.

En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la lacune d'oxygène est le défaut ponctuel intrinsèque qui possède la plus faible énergie de formation dans le ZnO de type  $p$  [114]. Cette approche est cependant limitée, car il ne faut pas oublier que l'on cherche a priori ici à incorporer l'azote en site oxygène  $N_O$ . Il faut donc qu'il reste suffisamment de sites disponibles (lacunes d'oxygène) pour que l'azote implanté puisse se mettre en site.

Pour vérifier l'impact de cette démarche sur le dopage des échantillons, nous avons effectué différentes séquences en variant l'ordre des implantations (oxygène et azote). L'influence de ces séquences a ensuite été étudiée à partir de mesures optiques (photoluminescence)<sup>2</sup>, structurales (microscopie électronique en transmission)<sup>3</sup> et électriques (effet Hall).

#### 4.3.2.1 Profils d'implantation

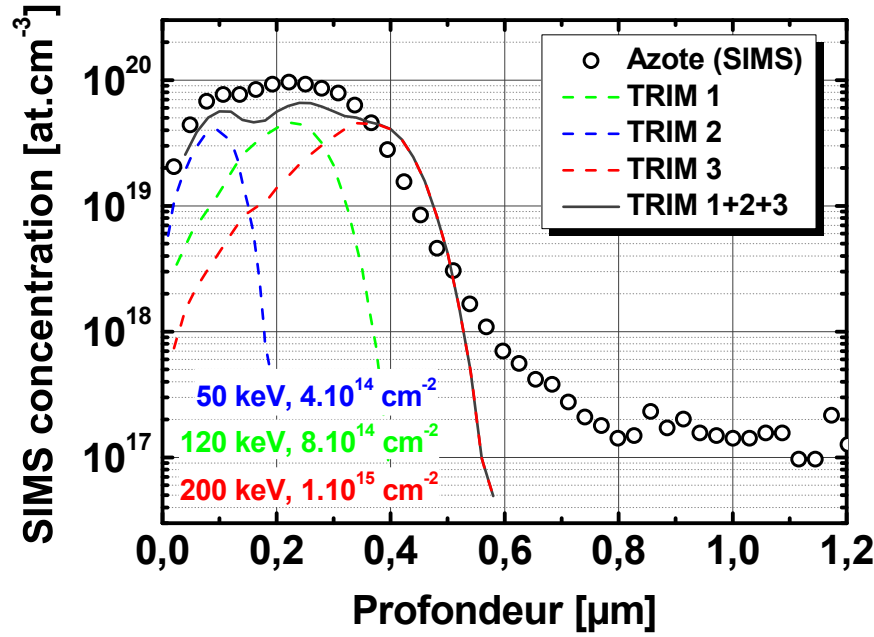


FIGURE 4.4 – Profils de concentration d'azote simulés avec le logiciel SRIM [304] pour 3 implantations avec des doses et des énergies différentes, comparés au profil de concentration d'azote mesuré par SIMS sur un échantillon de ZnO d'origine hydrothermale.

L'ensemble des essais de dopage par implantation ionique présentés dans ce manuscrit, ont été réalisés sur des échantillon de ZnO d'origine hydrothermale de polarité oxygène. Afin d'obtenir des profils de concentration de dopants (azote et oxygène) constants et sur une profondeur relativement étendue, nous avons réalisé des multi-implantations avec 3 doses et 3 énergies différentes, simulées à l'aide du logiciel SRIM [304].

De plus, les implantations ont été réalisées avec un angle de 7° par rapport à la surface des échantillons (plan c) des échantillons pour éviter des effets de canalisation. La valeur de 7° a été utilisé ici car elle constitue un standard dans les implantation réalisées sur silicium.

Les implantations, listées dans le tableau 4.2, ont ainsi été réalisées dans le cas de l'azote, à des énergies de 50, 120 et 200 keV et pour des doses respectives de  $1 \times 10^{15}$ ,  $8 \times 10^{14}$  et  $4 \times 10^{14}$

2. Études de photoluminescence (PL) réalisées dans dans le cadre d'une thèse de l'université de Grenoble au CEA-Léti par Pascal Marotel, intitulée « Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc » et soutenue publiquement le 10 juin 2011 [302].

3. Mesures de microscopie électronique en transmission (MET) réalisées dans le cadre d'une thèse de l'université de Grenoble au CEA-Léti par Guillaume Périllat-Merceroz, intitulée « Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED » et soutenue publiquement le 8 juin 2011 [303].

$cm^{-2}$  pour obtenir un profil de concentration de l'ordre de  $8 \times 10^{19} cm^{-3}$  sur environ 300 nm (fig. 4.4). Cette concentration importante d'azote, bien supérieure à la solubilité limite de l'azote dans le ZnO, déterminée expérimentalement à l'équilibre thermodynamique, de l'ordre de  $10^{17} cm^{-3}$  [299–301] et également supérieure à la valeur du dopage résiduel de type *n* mesuré sur ces échantillons hydrothermaux (non implantés) dans le chapitre précédent.

De ce point de vue, l'implantation ionique nous permet donc effectivement de se placer hors équilibre et d'introduire une grande quantité d'azote. Ceci devrait nous permettre de compenser la forte énergie d'ionisation attendue pour les défauts accepteurs liés à l'azote.

Pour l'oxygène, les implantations ont été réalisées de manière similaire, à des énergies de 100, 200 et 300 keV et pour des doses respectives de  $1 \times 10^{15}$ ,  $8 \times 10^{14}$  et  $5 \times 10^{14} cm^{-2}$ . Le profil de concentration de l'oxygène n'est cependant pas accessible par mesures SIMS puisque c'est un élément constitutif de la matrice ZnO.

En raison de la faible concentration de dopants à la surface des échantillons (fig. 4.4), l'ensemble des échantillons implantés, a été gravé par voie humide sur une cinquantaine de nanomètre, pour atteindre la zone de l'échantillon où la concentration de dopants est importante et constante.

De plus, pour éviter les problèmes de conduction de surface lors des mesures électriques (cf sec. 3.2.2) les échantillons ont, après cette étape de gravure, subi une étape de plasma d'oxygène à puissance réduite (15 W) afin de passiver la surface.

### 4.3.2.2 Recuits post-implantation

Une première partie de l'étude du dopage du ZnO par implantation ionique, a consisté à étudier l'influence de recuits post-implantation, sous oxygène à pression atmosphérique pendant 15 minutes, sur les profils de concentration d'azote, l'activation des dopants ainsi sur les défauts structuraux induits par l'implantation.

#### 4.3.2.2.1 Diffusion des dopants

Sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7, on peut observer l'influence de la température de recuit entre  $600^{\circ}C$  et  $1100^{\circ}C$  et pour différentes séquences d'implantation : azote seul (N) (fig. 4.5), oxygène puis azote (O+N) (fig. 4.6) et azote puis oxygène (N+O) (fig. 4.7).

**Implantation N** Pour les températures de recuit testées ( $800^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$  et  $1100^{\circ}C$ ), on remarque que le profil de concentration d'azote mesuré par SIMS ne bouge pas (fig. 4.5). L'azote implanté semble être dans un site stable et ne diffuse pas dans le réseau cristallin dans cette gamme de température.

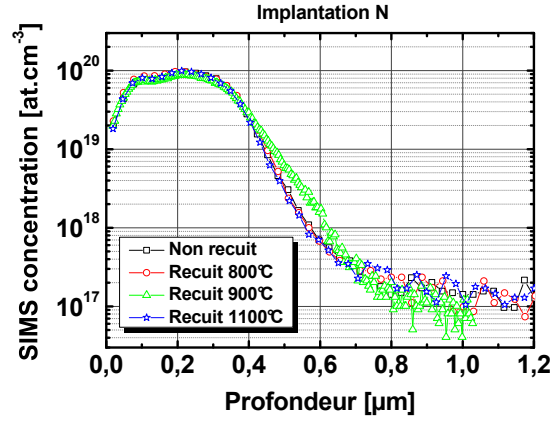


FIGURE 4.5 – Profils SIMS de l’azote sur des échantillons de ZnO implantés avec de l’azote uniquement.

**Implantation O+N** Il s’agit ici d’une implantation mono-implantation d’oxygène suivie d’une mono-implantation d’azote à des doses et des énergies identiques de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à 200 keV. Les profils SIMS montrent que l’azote diffuse dans le substrat lors du recuit à 1100°C (fig. 4.6). L’implantation d’oxygène précédant l’implantation d’azote semble donc diminuer la stabilité de l’azote dans nos échantillons comparée à l’implantation d’azote seule. Ceci peut laisser penser que lors de l’implantation d’azote seul, l’impureté azote est bien stabilisé en site oxygène  $N_O$ . Par contre, l’implantation d’oxygène peut avoir diminué la quantité de sites disponibles (lacunes d’oxygène) et ainsi limité l’activation de l’azote en site substitutionnel, qui doit alors diffuser pour trouver un site préférentiel disponible (lacune d’oxygène  $V_O$ ).

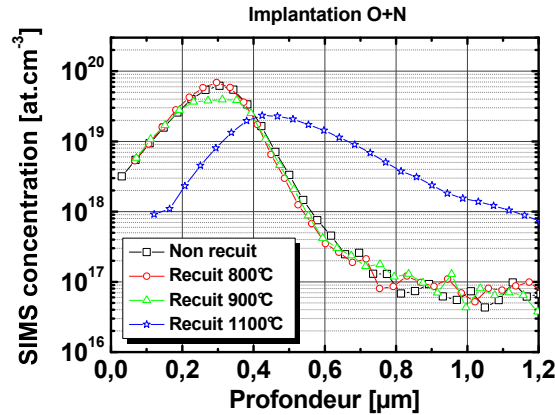


FIGURE 4.6 – Profils SIMS de l’azote sur des échantillons de ZnO implantés avec de l’oxygène puis de l’azote.

**Implantation N+O** Dans le cas d'une implantation d'azote puis d'oxygène, on remarque que l'azote ne diffuse pas, de la même manière que pour une implantation d'azote seule (fig. 4.7). Ce n'est donc pas l'oxygène qui est à l'origine de la diffusion de l'azote, observé dans le cas précédent, mais plutôt l'ordre des implantations. Ceci tend à confirmer le fait que l'azote implanté dans le ZnO est bien présent en substitution de l'oxygène  $N_O$ .

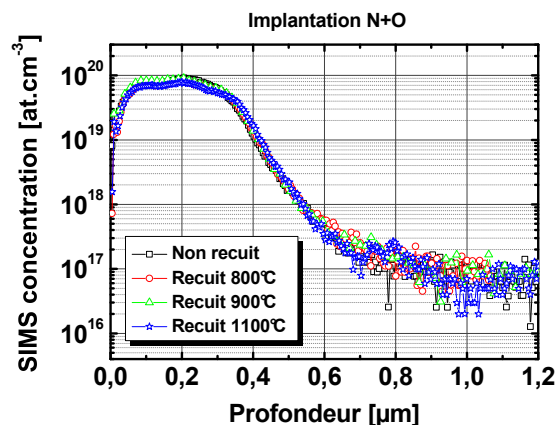


FIGURE 4.7 – Profils SIMS de l'azote sur des échantillons de ZnO implantés avec de l'azote puis de l'oxygène.

#### 4.3.2.2.2 Activation des dopants

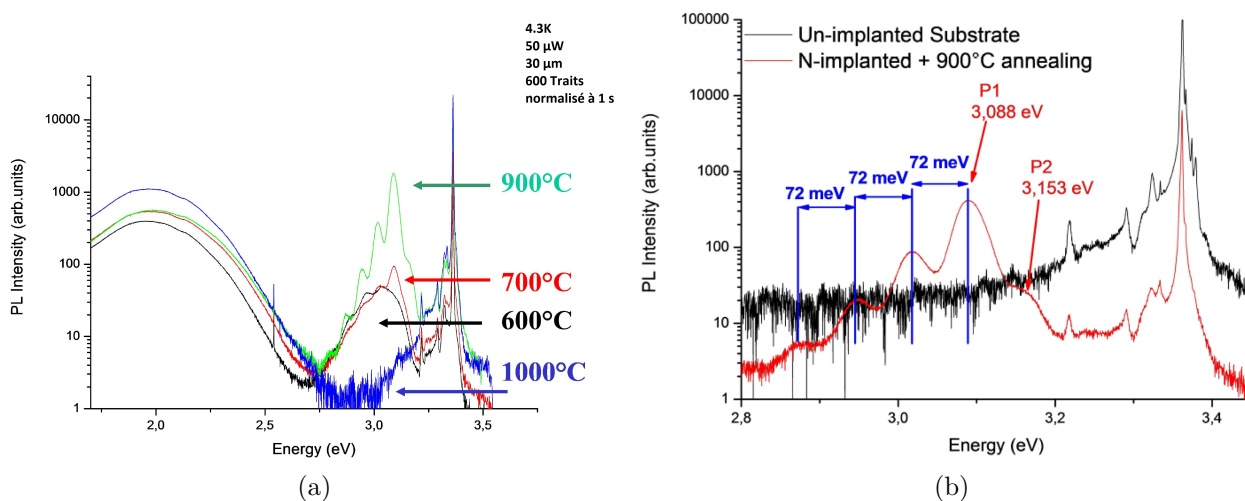


FIGURE 4.8 – Évolution des spectres de photoluminescence réalisés sur des échantillons de ZnO implantés azote en fonction de la température de recuit pendant 15 minutes sous oxygène. (a) Spectres complets entre 1,7 et 3,7 eV pour 4 température de recuit post-implantation testées. (b) Zoom dans la région d'émission du bord de bande d'un échantillon implanté et recuit et d'un échantillon non implanté.

La figure 4.8 présente les spectres de photoluminescence réalisés à une température de 4K sur des échantillons de ZnO implantés azote, en fonction de différentes températures de recuit post-croissance pendant 15 minutes sous oxygène. Ces mesures de photoluminescence ont été réalisées avec d'un laser argon doublé à 244 nm et un spectromètre couplé à une caméra CCD.

On peut observer clairement sur ces spectres, une émission autour de 3 eV absente des échantillons non implantés (fig. 4.8b). Pour les températures de recuits testées, l'intensité de cette émission semble être maximale pour une température de recuit de 900°C et disparaît complètement après un recuit à 1000°C.

D'après une étude optique plus approfondie en fonction de la puissance d'excitation, réalisée par Pascal Marotel au cours de sa thèse [302], les raies observées dans cette gamme d'énergie sur les échantillons implantés azote, ont été attribuées à une recombinaison donneur-accepteur ou « Donor-Acceptor Pair » (DAP). Cette recombinaison DAP à environ 3.09 eV est suivie par des répliques de phonon longitudinal optique (LO) espacées de 72 meV (fig. 4.8b). Cette recombinaison a d'ailleurs également été observée à des énergies équivalentes par d'autres groupes sur des échantillons de ZnO implantés avec de l'azote[198, 205].

Nous avons alors supposé que l'implantation ionique d'azote a permis de créer des niveaux de type accepteurs dans la bande interdite du ZnO et à l'origine de cette recombinaison DAP. De plus, la mesure de l'intensité de l'émission de la DAP en fonction de la température a permis de déterminer une énergie d'ionisation du donneur de l'ordre de  $40 \pm 5$  meV et de l'accepteur vers  $315 \pm 50$  meV.

Nous avons vu au chapitre précédent qu'à partir de cette température de recuit, un donneur peu profond était activé et entraînait une forte augmentation de la conductivité des échantillons de ZnO d'origine hydrothermale. On peut se poser la question s'il n'y a pas à cette température une compétition entre l'activation d'un donneur peu profond et de l'accepteur lié à l'azote. Dans tous les cas, il n'est pas souhaitable ici d'augmenter le dopage résiduel de type *n* des échantillons qui vont obligatoirement compenser les accepteurs actifs. Nous avons donc décidé dans la suite de cette étude de réaliser un recuit post-implantation dédié à l'activation des accepteurs à une température de 900°C afin de limiter leur compensation par des donneurs également activés thermiquement.

#### 4.3.2.2.3 Défauts d'implantation

Le problème principal de l'implantation ionique est la création importante de défauts structuraux dans la zone implantée. En effet, à l'aide de mesures de microscopie électronique en transmission, réalisées par G. Périllat, nous avons pu identifier la présence d'une grande quantité de boucles de dislocations de différents types : basales (fig. 4.9a), lignes et prismatiques (fig. 4.9), mais sans observer d'amorphisation du ZnO. Nous avons ensuite étudié l'évolution de ces défauts structuraux après un recuit à 900°C sous oxygène pendant 15 minutes, dont les conditions ont été optimisées à partir des mesures précédentes de photoluminescence.



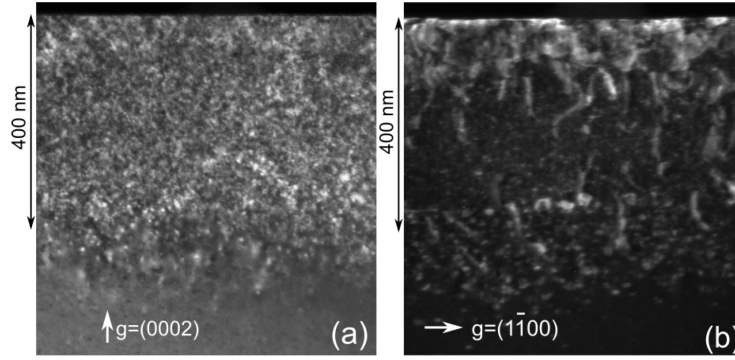


FIGURE 4.9 – Images de Microscopie Électronique en Transmission (MET) en faisceau faible en vue transverse d'un substrat de ZnO implanté avec de l'azote [207, 303].

Cette étude a fait l'objet d'une publication par G. Périllat dans la revue *Journal of Applied Physics* [207], mais elle conclut malheureusement sur une persistance d'une partie importante des défauts structuraux (sauf des boucles de dislocations prismatiques) après un recuit de  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes sous oxygène, hormis sur une zone d'environ 65 nm en sous surface des échantillons, où les boucles de dislocations ont complètement disparu après le recuit. On peut voir sur la figure 4.10 des boucles de dislocations basales (a) et lignes (b) pour différentes condition de diffraction, qui subsistent après l'étape de recuit.

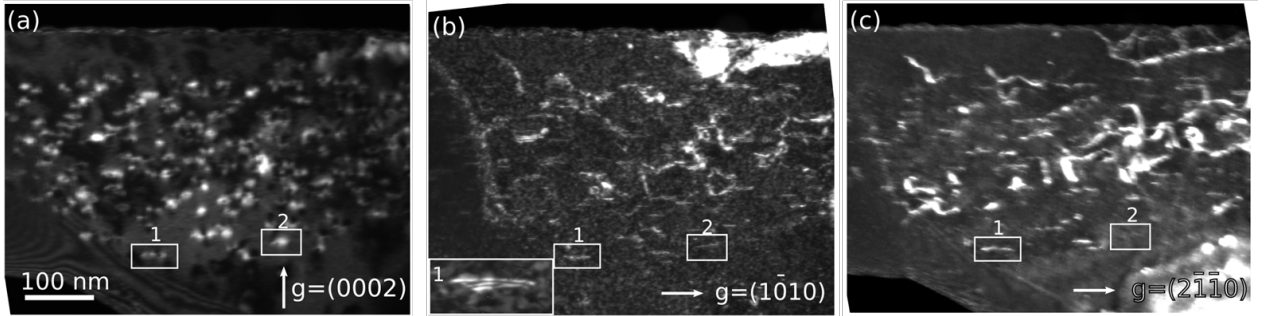


FIGURE 4.10 – Images de Microscopie Électronique en Transmission (MET) en faisceau faible d'un substrat de ZnO implanté et recuit à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes avec (a)  $g = (0002)$ , (b)  $g = (10\bar{1}0)$  et (c)  $g = (21\bar{1}0)$  [207, 303].

#### 4.3.2.3 Mesures de transport

En complément des mesures de photoluminescence et de microscopie électronique en transmission que nous venons de voir, nous avons tenté de vérifier si la présence de ces accepteurs, identifiés par une recombinaison donneur-accepteur (DAP), pouvaient être à l'origine d'une conductivité de type  $p$  des échantillons de ZnO implantés avec de l'azote.

Nous avons étudié ici différents échantillons implantés avec de l'azote et des échantillons implantés avec de l'azote et de l'oxygène, pour différentes séquences d'implantation et différentes concentrations d'azote (tab. 4.2). Tous ces échantillons ont ensuite subi un recuit post-implantation optimisé à partir de l'intensité de la recombinaison DAP mesuré en photoluminescence. A savoir un recuit à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes sous oxygène à pression atmosphérique. A titre de comparaison, nous avons également utilisé un échantillon non implanté (#1).



échantillon	nature	conditions d'implantation			Recuit	
		élément	énergie [keV]	dose [cm <sup>-2</sup> ]	température [°C]	durée [min]
#1	Substrat brut	-	-	-	-	-
#2	Implantation N	<i>N</i>	200	$1.0 \times 10^{15}$	900	15
			120	$8.0 \times 10^{14}$		
			50	$4.0 \times 10^{14}$		
#3	Implantation N+O	<i>N</i>	200	$1.0 \times 10^{15}$	900	15
			120	$8.0 \times 10^{14}$		
			50	$4.0 \times 10^{14}$		
		<i>O</i>	300	$1.0 \times 10^{15}$		
			200	$8.0 \times 10^{14}$		
			100	$5.0 \times 10^{14}$		
#4	Implantation 3N+O	<i>N</i>	200	$3.0 \times 10^{15}$	900	15
			120	$2.4 \times 10^{15}$		
			50	$1.2 \times 10^{15}$		
		<i>O</i>	300	$1.0 \times 10^{15}$		
			200	$8.0 \times 10^{14}$		
			100	$5.0 \times 10^{14}$		
#5	#4 après enlèvement de la zone implantée	-	-	-	-	-
#6	Implantation N+O+N	<i>N</i>	200	$1.0 \times 10^{15}$	900	15
			120	$8.0 \times 10^{14}$		
			50	$4.0 \times 10^{14}$		
		<i>O</i>	300	$1.0 \times 10^{15}$		
			200	$8.0 \times 10^{14}$		
			100	$5.0 \times 10^{14}$		
		<i>N</i>	200	$1.0 \times 10^{15}$		
			120	$8.0 \times 10^{14}$		
			50	$4.0 \times 10^{14}$		
#7	Implantation O+N	<i>O</i>	300	$1.0 \times 10^{15}$	900	15
			200	$8.0 \times 10^{14}$		
			100	$5.0 \times 10^{14}$		
		<i>N</i>	200	$1.0 \times 10^{15}$		
			120	$8.0 \times 10^{14}$		
			50	$4.0 \times 10^{14}$		

TABLE 4.2 – Liste des échantillons de ZnO mesurés en effet Hall après différentes séquences d'implantations d'azote et d'oxygène (fig. 4.11a).

On peut voir sur la figure 4.11 les résultats des mesures d'effet Hall réalisées sur ces échantillons implantés, ainsi que sur l'échantillon de référence non implanté (#1). Comme nous ne connaissons pas ici la section exacte de l'échantillon traversée par le courant, nous avons conservé les mesures de densité surfacique de porteurs libres en fonction de la température, sans tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon ou de la profondeur implantée.

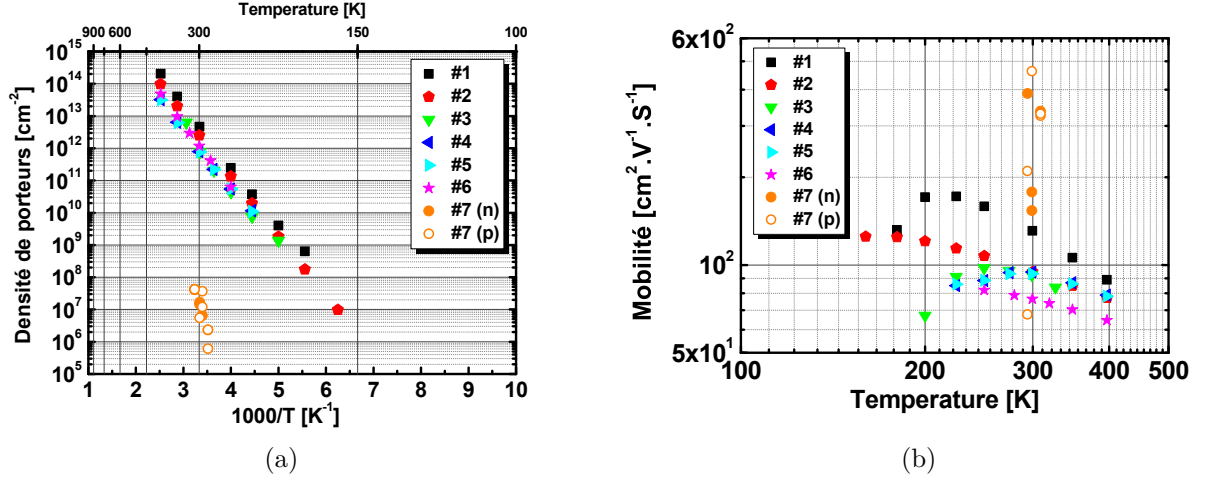


FIGURE 4.11 – Mesures d'effet Hall réalisées sur des échantillons de ZnO d'origine hydrothermale et implantés avec de l'azote (tab. 4.2). (a) Évolution de la densité (surfactive) de porteurs libres mesuré par effet Hall en fonction de la température (b) Evolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température.

Concernant l'échantillon #7, implanté oxygène puis azote (O+N), la mesure de densité de porteur est très bruitée et n'a pu être effectuée qu'à une température de 300K, en raison de la très mauvaise qualité des contacts. Le coefficient de Hall oscille entre des valeurs positives et négative pour différentes mesures réalisées à la même température (fig. 4.11a). Les valeurs correspondantes de la mobilité des porteurs à cette température sont du même coup très dispersées (fig 4.11b). On obtient d'ailleurs des valeurs de mobilité pour les trous aberrantes, supérieures à la mobilité des électrons à la même température. La mesure réalisée sur cet échantillon implanté oxygène puis azote n'est donc pas significative et ne peut être exploitée.

Malheureusement, pour les autres échantillons implantés (#2, #3, #4, #6 et #7), les mesures du coefficient de Hall en fonction de la température nous ont systématiquement donné un coefficient de Hall de signe négatif, caractéristique d'une conductivité associée à des électrons, quelque soient les séquences d'implantation (N, N+O, 3N+O ou N+O+N).

On peut d'ailleurs remarquer sur la figure 4.11a que la valeur ainsi que l'évolution de la densité de porteurs libres en fonction de la température est similaire dans tous les cas, excepté pour l'échantillon #7. L'introduction d'azote en quantité importante ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ne semble donc pas avoir diminuée le dopage résiduel de type *n* des échantillons implantés. On mesure d'ailleurs une évolution de densité de porteur avec la température liée à l'ionisation d'un niveau relativement profond à environ 250 meV de la bande de conduction et dont avons discuté dans l'étude du dopage résiduel des échantillons massif hydrothermaux au chapitre 3. Il semble que l'on continue à mesurer les propriétés de transport du transport au travers de la couche implantée et recuite.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une nouvelle mesure après enlèvement

de la zone implantée, à partir d'une étape de gravure par voie humide de l'échantillon #4 sur environ 500 nm (échantillon #5). Or on peut voir sur la figure 4.11 que l'évolution en température de la densité et de la mobilité des porteurs est identique avant et après enlèvement de la zone implantée. Ceci prouve donc que l'on mesure effectivement le substrat de ZnO au travers de la zone implantée.

On peut rappeler cependant que la démarche consistant à mesurer une couche de type  $p$  épitaxiée sur une couche (ou un substrat) de type  $n$  permet normalement de mesurer les propriétés de transport de la couche  $p$ . En effet, il existe dans ce cas une zone de déplétion (isolante) au niveau de la jonction, qui permet d'isoler la zone  $p$  de la zone  $n$  [305, 306]. La mesure à la surface de la zone de type  $p$  est alors caractéristique de la zone  $p$  neutre.

Cependant, nous avons vu dans la section précédente que les défauts engendrés par l'implantation ionique n'étaient pas éliminés par l'étape de recuit utilisée ici (900°C sous oxygène à pression atmosphérique pendant 15 minutes). On peut alors imaginer qu'il existe des canaux de conduction entre le substrat et la zone implantée via les défauts d'implantation, qui viennent court-circuiter la zone implantée.

De plus, on peut également se demander qu'elle est la quantité d'azote susceptible d'être à l'origine de la formation de niveaux accepteurs. En effet, même si la quantité d'azote implantée est bien supérieure au seuil de solubilité à l'équilibre thermodynamique de l'azote dans le ZnO, la quantité d'azote actif en tant qu'accepteur n'est pas forcément du même ordre de grandeur que la quantité totale d'azote introduit lors de l'implantation ionique.

En outre, d'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent portant sur les propriétés électrique du ZnO massif, une limitation supplémentaire à l'obtention d'une conductivité de type  $p$  réside dans le fait que les échantillons de ZnO sur lesquels nous avons effectué nos essais de dopage de type  $p$  présentent un dopage résiduel de type  $n$  très élevé de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ce fort dopage non intentionnel des échantillons, associé à une faible proportion d'azote en site actif peut également expliquer l'impossibilité de mesurer une conductivité de type  $p$  dans les échantillons implantés avec de l'azote.

Même si la zone implantée comporte des accepteurs en concentration suffisante pour pouvoir identifier une recombinaison DAP en photoluminescence, tant que cette zone implantée reste de type  $n$ , il est impossible de l'isoler électriquement du substrat et donc de la mesurer individuellement ses propriétés de transport.

On peut également souligner le fait que dans la littérature beaucoup d'études existent sur l'implantation ionique d'azote dans le ZnO, dans lesquelles on peut trouver de manière assez systématique des recombinaisons DAP mesurées par photoluminescence et attribuées à l'azote implanté mais sans pour autant apporter une démonstration d'un dopage de type  $p$  des échantillons [195, 287, 307, 308].

En conclusion de cette étude sur le dopage du ZnO par implantation ionique d'azote, on peut rappeler que cette étude a fait l'objet de nombreux autres essais comme l'implantation de lithium (Li), de phosphore (P), de carbone (C), d'argent (Ag) ou d'arsenic (As) qui ne sont pas rapportés dans ce manuscrit. Dans tous les cas, nous avons été confronté soit au problème de qualité des contacts, qui ne permettaient pas d'injecter de courant, ou qui ne présentaient pas un comportement ohmique suffisant pour réaliser une mesure d'effet Hall, soit au problème d'isolation de la zone implantée vis à vis du substrat.

Un effort très important a donc été mené, tant sur le plan du nombre d'échantillons que sur la quantité de caractérisations optiques, structurales et électriques, sans pour autant nous permettre de mettre en évidence une conductivité de type  $p$  des échantillons de ZnO.

La stratégie de dopage par implantation ionique a donc été abandonnée, faute de résultats

satisfaisants. Nous pouvons cependant mettre en avant le fait que nous avons montré que l'implantation ionique est sans doute une mauvaise voie pour obtenir le dopage de type  $p$  du ZnO, sauf peut être si l'on parvient à limiter la quantité de défauts engendrés par l'implantation.

Ceci pourrait être obtenu en augmentant la température de recuit ou en diminuant les doses d'implantation, mais nous avons vu d'une part qu'une température de recuit plus élevée semble désactiver les accepteurs, et d'autre part que la dose doit rester suffisante pour permettre d'obtenir une concentration de porteurs libres (trous) compatible avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent. Des tentatives d'implantation à « chaud » ont également été réalisées afin de limiter les défauts lors de la phase d'implantation, mais sans résultats probants.

En parallèle de ces essais de dopage par implantation ionique, nous avons envisagé une autre stratégie de dopage basée sur la diffusion d'arsenic et que nous allons détailler dans la section suivante.

## 4.4 Le dopage arsenic

### 4.4.1 Motivations

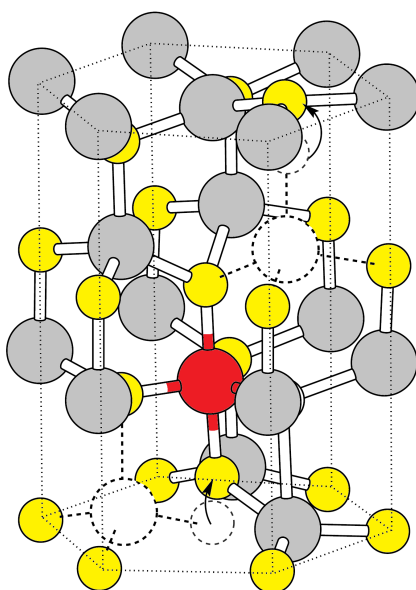


FIGURE 4.12 – Structure atomique du complexe  $X_{Zn} - 2V_{Zn}$  dans un état de charge  $q=0$ . Les petites sphères jaunes représentent les atomes d'oxygène O et les grande sphères grises les atomes de zinc Zn. La sphère rouge symbolise l'atome dopant X et les grandes sphères en pointillés les lacunes de zinc  $V_{Zn}$ . Les flèches indiquent le déplacement des atome d'oxygène lié à la relaxation du réseau cristallin [232].

Parmi les nombreux résultats de la littérature portant sur les essais de dopage de type  $p$  du ZnO en utilisant les éléments du groupe V autres que l'azote (N), comme le phosphore (P) [217, 222, 227, 229, 309, 310], l'arsenic (As) [223, 231, 242] ou l'antimoine (Sb) [183–185,

188, 247, 249, 251, 252, 254], certains groupent observent pourtant une conductivité associée à des trous, ce qui semble incompatible avec les valeurs d'énergie d'ionisation dans le cas substitutionnel, listées dans le tableau 4.1 précédent.

Pour expliquer ces résultats expérimentaux, S. Limpijumnong a proposé en 2004, à partir de calculs ab-initio, un modèle basé sur la formation d'un accepteur mettant en jeu une impureté de dimension importante associée à des lacunes de zinc. Ce modèle qualifié de « Doping by Large-Size-Mismatched Impurities » décrit un défaut accepteur du type  $X_{Zn} - 2V_{Zn}$ , avec  $X$  un dopant du groupe V (fig. 4.12). L'énergie de formation de cet accepteur est en théorie inférieure au défaut substitutionnel classique  $X_O$ , sauf pour l'impureté azote où le défaut accepteur  $N_O$  reste le plus favorable. Ceci est d'ailleurs en accord avec les calculs de C. H. Park de 2002 [181] qui affirme, toujours à partir de calculs ab-initio, que l'azote (N) est le seul élément stable du groupe V en substitution de l'oxygène.

Un résultat de ces calculs obtenu pour le phosphore (P) est donné pour exemple dans la figure 4.13 [228], sur laquelle on peut voir effectivement que l'accepteur  $P_{Zn} - 2V_{Zn}$  possède une énergie de formation inférieure au défaut  $P_O$  pour un matériaux de type  $n$  dans des conditions riches oxygène.

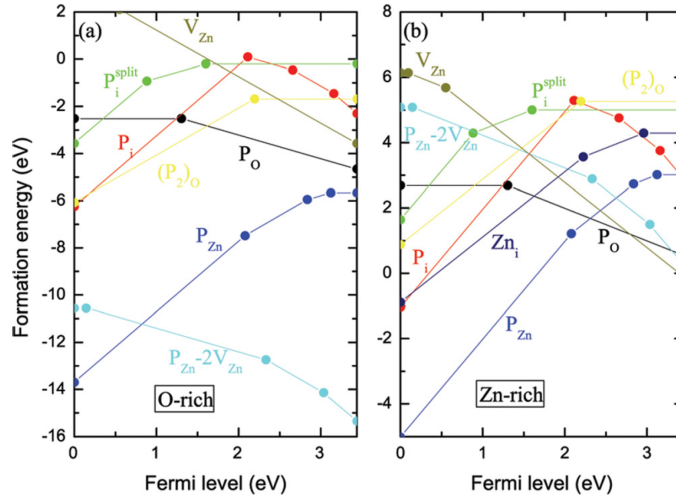


FIGURE 4.13 – Énergies de formation des défauts liés à l'impureté azote et des lacunes d'oxygène  $V_O$  et de zinc  $V_{Zn}$ , dans le ZnO pour des conditions riches oxygène (a) et riches zinc (b). Les ronds pleins indiquent les transitions entre les différents états de charge d'un défaut, à une énergie de Fermi correspondant à son énergie d'ionisation [228].

En outre, ce modèle de dopage, donne des énergies d'ionisation des défauts accepteurs  $X_{Zn} - 2V_{Zn}$ , bien inférieures aux valeurs des défauts substitutionnels listés dans le tableau 4.1 et confirmées également depuis par d'autres auteurs [224, 228, 241].

A savoir environ 150 meV pour le phosphore (P) et l'arsenic (As), et environ 160 meV pour l'antimoine (Sb). Plusieurs articles ont également permis une vérification expérimentale de l'existence prépondérante de ce type de défauts, vis à vis des défauts substitutionnels [235, 237, 238].

Dans le cadre de ces résultats théoriques et expérimentaux, nous allons voir maintenant dans la section suivante nos résultats concernant des tentatives de dopage de type  $p$  du ZnO en utilisant l'impureté arsenic (As).

## 4.4.2 Tentatives de dopage de type *p* du ZnO par diffusion d'arsenic

### 4.4.2.1 Diffusion en phase solide

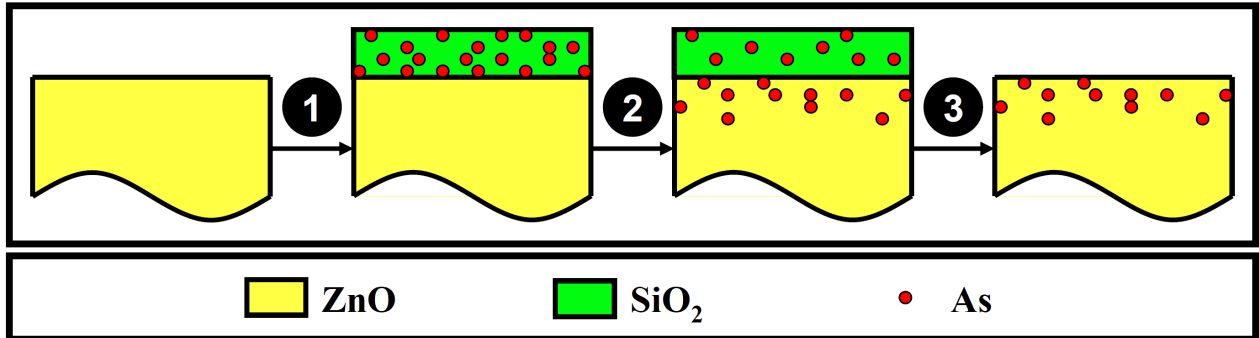


FIGURE 4.14 – Dopage du ZnO par diffusion en phase solide à partir d'une silice (SiO<sub>2</sub>) contenant de l'arsenic (As). 1-Dépôt de silice dopé arsenic. 2-Recuit de diffusion du dopant As. 3-Gravure de la silice.

Dans un premier temps, nous avons choisit une technique de dopage par diffusion en phase solide, utilisée notamment pour le dopage du silicium [311]. Nous avons pour cela utilisé une silice (SiO<sub>2</sub>) contenant le dopant arsenic (Si) ou « spin on dopant » (SOD) [311], que l'on dépose à l'aide d'une tournette à la surface des échantillons de ZnO. L'échantillon recouvert de silice est ensuite recuit pour permettre la diffusion du dopant dans le ZnO. Une dernière étape consiste à éliminer la silice par une étape de gravure (fig. 4.14).

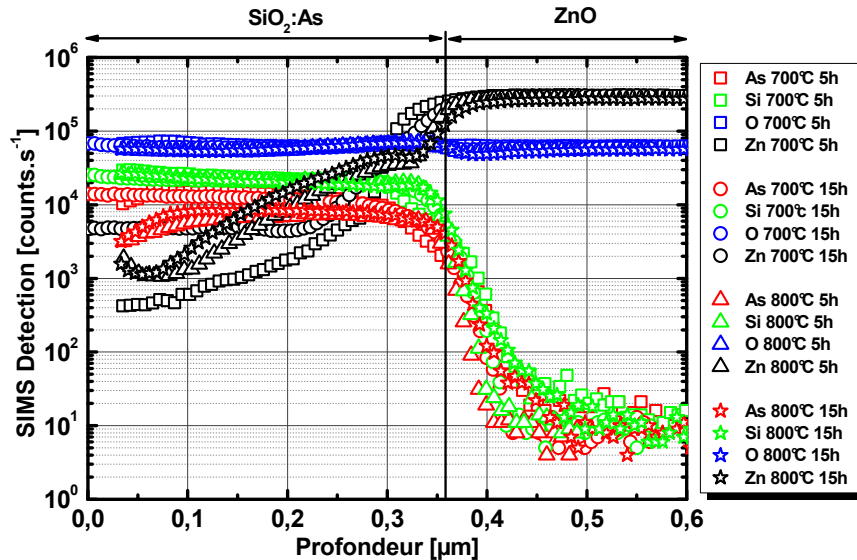


FIGURE 4.15 – Analyses SIMS des éléments arsenic (As) (rouge), silicium (Si) (vert), oxygène (O) (bleu) et zinc (Zn) (noir) effectuées sur des échantillons de ZnO recouverts d'une couche de silice dopée arsenic après différentes durées et températures de recuit sous oxygène à pression atmosphérique.

Avant l'étape de gravure de la silice, nous avons réalisé des mesures SIMS pour vérifier la diffusion du dopant dans le ZnO en fonction de différentes conditions de recuit sous oxygène. Les mesures de concentration des éléments arsenic (As), silicium (Si), zinc (Zn) et oxygène (O) sont représentés sur la figure 4.15. On peut voir sur cette figure que quelque soit les conditions de recuit testées ici, ni le silicium (Si), ni l'arsenic (As) ne diffusent de manière importante dans le ZnO.

Cette méthode de diffusion en phase solide à partir d'une silice dopée ne semble donc pas adaptée au dopage du ZnO, ou du moins pas dans les conditions analysées ici. On peut remarquer cependant d'après les analyses SIMS, que le zinc semble par contre diffuser de manière importante dans la silice durant l'étape de recuit.

D'après ces constatations, nous essayons de tirer partie de cette diffusion du zinc dans la silice. En effet, nous avons vu dans la section précédente, que nous avons choisi de réaliser des essais de dopage  $p$  du ZnO en utilisant l'impureté arsenic car d'après des calculs théoriques ab-initio, cet élément peut être à l'origine d'un accepteur possédant une énergie d'ionisation de l'ordre de 150  $meV$ . En outre, d'après ces calculs, ce défaut accepteur lié à l'arsenic est constitué d'un atome d'arsenic en substitution du zinc, associé à deux lacunes de zinc  $As_{Zn} - 2V_{Zn}$ . Il est donc nécessaire d'avoir une quantité suffisante de lacunes de zinc  $V_{Zn}$  pour obtenir une grande quantité de ce type d'accepteurs (3 lacunes de zinc par atome d'arsenic).

#### 4.4.2.2 Diffusion en phase gazeuse

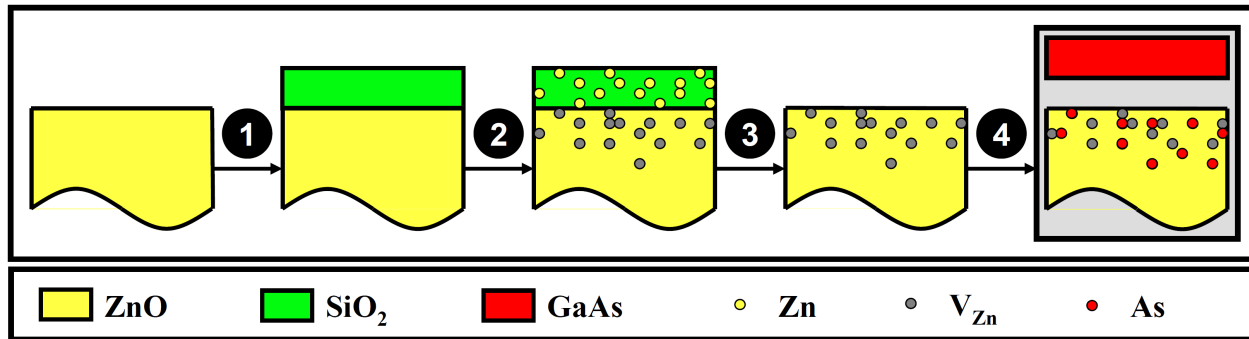


FIGURE 4.16 – 1-Dépôt de silice. 2-Recuit de diffusion du Zinc (Zn). 3-Gravure de la silice. 4-Recuit en ampoule scellée en présence d'un substrat d'Arséniure de Gallium (GaAs).

Dans un second temps, nous avons réalisé des échantillons de la même manière que précédemment, c'est à dire en déposant de la silice sur les échantillons, pour ensuite les recuire à 800°C pendant 5 heures sous oxygène, non plus pour diffuser le dopant contenu dans la silice, mais pour favoriser la diffusion du zinc du ZnO dans la silice (fig. 4.16). Nous espérons que cette exo-diffusion du zinc peut être à l'origine de création de lacunes de zinc  $V_{Zn}$  dans le ZnO. Nous n'avons cependant réalisé aucune expérience complémentaire pour vérifier cette hypothèse.

Par contre, comme nous avons vu précédemment que l'arsenic contenu dans la silice ne diffusait pas dans le ZnO, nous avons choisit d'introduire l'arsenic à partir d'une phase vapeur. Pour cela, nous avons effectué un recuit de nos échantillons, après dépôt de silice, recuit d'exo-diffusion de zinc et retrait de la silice, dans une ampoule scellée contenant un substrat d'arséniure de gallium (GaAs) (fig. 4.16) [234].



Pour évaluer l'influence de la polarité des échantillons ainsi que de la température de recuit, nous avons réalisé différents recuits sous ampoule scellée contenant des échantillons de polarité zinc (Zn), oxygène (O) et sur un échantillon plan M non polaire (tab. 4.3). Nous avons ensuite réalisé des mesures de concentration d'arsenic (As) et de gallium (Ga) par SIMS, présentées sur la figure 4.17.

Échantillon	Polarité	Recuit de diffusion d'arsenic			Recuit d'exo-diffusion du zinc (SiO <sub>2</sub> )
		Température	Température	Durée	
		GaAs	ZnO	[min]	
#1	O	554°C	536°C	210	oui
#2	O	554°C	536°C	210	non
#3	O	559°C	537°C	330	non
#4	Zn	554°C	536°C	210	oui
#5	Zn	559°C	537°C	330	non
#6	Zn	559°C	537°C	330	non
#7	M	559°C	537°C	330	non

TABLE 4.3 – Liste des échantillons ayant servi au dopage d'échantillons de ZnO par diffusion d'arsenic en ampoule scellée.

On peut voir sur cette figure d'une part, que le gallium (Ga) ne semble pas diffuser dans le ZnO lors de cette étape de recuit en ampoule scellée, ce qui est une bonne chose étant donnée que cet élément est un très bon donneur dans le ZnO (cf chap. 3). A l'inverse, l'arsenic semble diffuser dans le ZnO, mais de manière très dépendante de la polarité des échantillons. Le profil de concentration d'arsenic est cependant très abrupt et ne suit pas un profil de diffusion selon une loi de Fick classique. On peut noter également que l'étape préliminaire d'exo-diffusion du zinc ne semble pas avoir d'influence sur la diffusion de l'arsenic durant l'étape de recuit en ampoule scellée. Des mesures complémentaires d'annihilation de positrons ont d'ailleurs été réalisées sur ces échantillons et n'ont pas montré un renforcement notable de la concentration de lacune de zinc dans le ZnO suite à la diffusion du zinc dans la silice.

Pour les échantillons de polarité oxygène (#1, #2 et #3), on peut remarquer que l'arsenic ne diffuse presque pas dans le ZnO, sauf étonnement pour l'échantillon #1 qui présente une concentration anormalement élevée à la surface de l'échantillon.

Dans le cas de l'échantillon plan M non polaire (échantillon #4), on peut observer que ni le gallium ni l'arsenic ne diffusent dans l'échantillon au cours du recuit en ampoule scellée.

Concernant les échantillons de polarité zinc (échantillons #4, #5 et #6), le profil de concentration en arsenic est constant sur environ 300 nm, à une concentration d'environ  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  puis décroît très rapidement. Ce profil ne suit pas un profil de diffusion classique selon une loi de Fick, mais peut avoir un intérêt pour la réalisation d'une jonction *pn* abrupte.



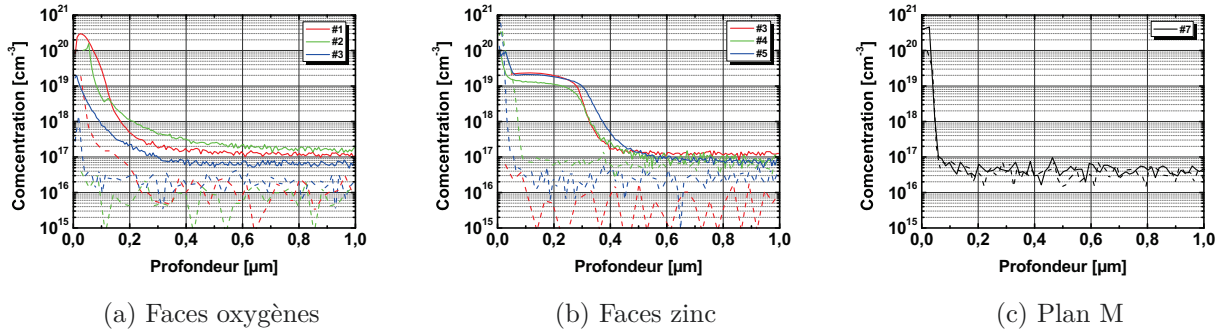


FIGURE 4.17 – Profils de concentration d’arsenic (As) en lignes continues et de gallium (Ga) en pointillés mesuré en SIMS sur les échantillons du tableau 4.3 de polarité oxygène (a), zinc (b) ou sur plan M (c), après un recuit en ampoule scellée en présence d’un substrat de GaAs.

Nous avons ensuite cherché à caractériser électriquement ces échantillons. Pour cela, nous avons réalisé un dépôt de 2 contacts, afin de vérifier leur ohmicité, sur la face avant de l’échantillon #6 (de polarité zinc) qui présente d’après les mesures SIMS une concentration importante d’arsenic ( $\sim 2 \times 10^{19}$ ) et constante sur environ  $300 \text{ nm}$ . En face arrière de l’échantillon, nous avons réalisé un contact pleine plaque afin d’effectuer une mesure  $I(V)$  verticale. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.18.

On peut voir sur la figure 4.18a que la caractéristique courant tension présente un comportement redresseur. L’ohmicité des contacts en face avant a été également vérifiée (fig 4.18b). On peut cependant remarquer sur cette figure que la caractéristique  $I(V)$  ne présente pas de tension de seuil, ce qui semble incompatible avec l’existence d’une jonction  $pn$ . Après vérification, le contact pleine plaque en argent (Ag) réalisé en face arrière de l’échantillon, était en fait parfaitement Schottky...

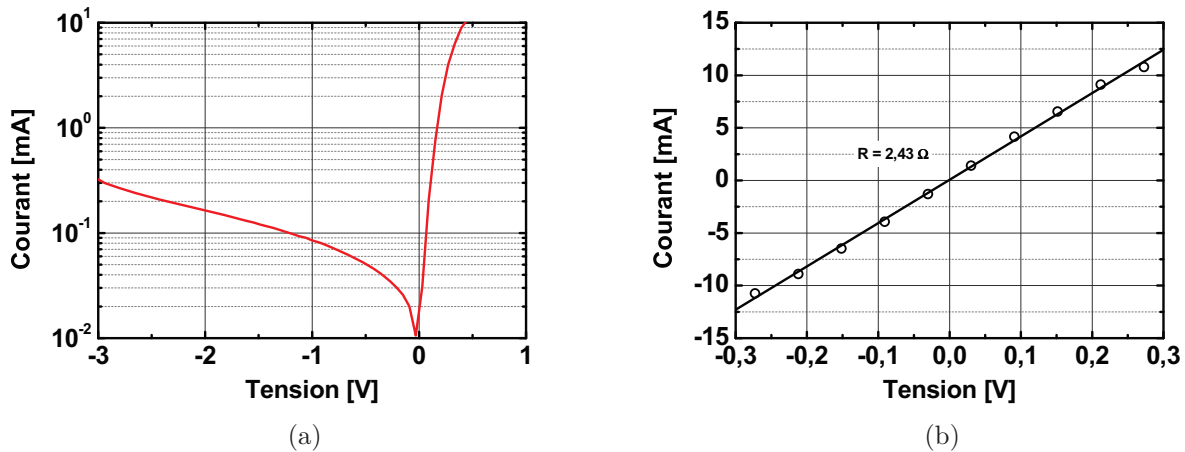


FIGURE 4.18 – Mesures  $I(V)$  réalisées sur l’échantillon #6 après un recuit de diffusion d’arsenic en ampoule scellée. (a) mesure verticale. (b) vérification de l’ohmicité des contacts en face avant de l’échantillon (coté dopé arsenic).

Il faut noter également que si l’on avait réellement une jonction  $pn$  liée à la diffusion

de l'arsenic en surface d'un substrat de ZnO conducteur de type  $n$ , associé à un contact Schottky en face arrière et à un contact ohmique en face avant, on devrait avoir un circuit électrique équivalent constitué de deux diodes en série mais de sens opposées (fig. 4.19). La caractéristique courant tension d'un tel circuit donnerait une courbe  $I(V)$  dont le courant serait bloqué dans les deux sens, puisque les deux diodes ( $pn$  et Schottky) sont en sens inverse (« diodes têtes bêtes »), contrairement à la figure 4.18a où le courant passant est extrêmement important.

On peut également rajouter à cela que la caractéristique  $I(V)$  réalisée entre deux contacts ohmiques en face avant de l'échantillon (dopé arsenic) nous donne une résistance de l'ordre de  $2.5\ \Omega$  peu compatible avec une résistivité d'un échantillon de ZnO de type  $p$ .

Ceci illustre bien les erreurs qu'il est possible de faire et les mauvaises interprétations sur le dopage des échantillons qui peuvent en découler, et qui existent sans doute dans la littérature.

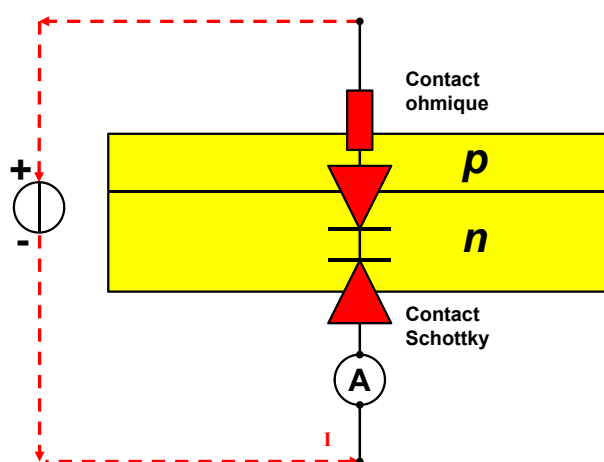


FIGURE 4.19 – Système équivalent d'une diode Schottky réalisée sur une jonction  $pn$  avec un contact ohmique en face avant.

Malheureusement, la qualité des contacts réalisés sur les autres échantillons du tableau 4.3 ne nous ont pas permis de pousser plus loin nos investigations. Cependant sur certains échantillons, nous avons obtenu des contacts présentant un comportement redresseur, sur la zone où l'arsenic a diffusé, avec un courant de fuite trop important pour réaliser des mesures  $C(V)$ , mais dont le sens de redressement est caractéristique contact Schottky réalisé sur un matériau de type  $n$ .

En conclusion de cette section consacrée au dopage du ZnO par diffusion d'arsenic, on peut retenir que la caractéristique courant tension de la figure 4.18a, où l'on peut voir que le courant passant est très important, associé au caractère Schottky du contact en face arrière semble donc plutôt être une preuve de l'inexistence d'une jonction  $pn$ , mais pas forcément de l'absence d'accepteurs dans la zone où l'arsenic a diffusé.

Il pourrait cependant être intéressant de réaliser des mesures approfondies en tentant d'améliorer la qualité des contacts. En effet, dans notre cas, nous n'avons pas protégé la face arrière des échantillons qui a aussi subi un recuit en ampoule scellée à proximité d'un substrat de GaAs. Il est donc vraisemblable que l'état de surface de l'ensemble des faces de l'échantillon est pu être modifié par cette étape de recuit en ampoule scellée. Ce qui pourrait expliquer la mauvaise qualité générale des contacts, même en face arrière des échantillons.

On peut également se demander si la zone de l'échantillon où l'arsenic a diffusé est suffisamment isolée du substrat pour pouvoir mesurer uniquement les propriétés électriques de la zone dopée, de la même manière que pour les mesures d'effet Hall réalisées sur les échantillons implantés avec de l'azote dans la section précédente, .

## 4.5 Bilan sur les essais de dopage de type $p$ du ZnO

Malgré nos tentative de dopage d'échantillons de ZnO d'origine hydrothermale, par implantation ionique d'azote et par diffusion d'arsenic en ampoule scellée, nous avons n'avons pas réussi à mettre en évidence une conductivité de type  $p$  des échantillons ou la présence d'une éventuelle jonction  $pn$ .

Concernant l'implantation ionique d'azote nous sommes parvenus à incorporer une quantité importante d'azote de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , supérieur au seuil de solubilité à l'équilibre de l'azote dans le ZnO. Cette implantation ionique d'azote à également permis d'observer, à l'aide de mesures de photoluminescences, une recombinaison donneur-accepteur DAP qui semble associée à la présence d'un accepteur lié à l'azote implanté à environ  $315 \pm 50 \text{ meV}$  du maximum de la bande de valence. L'intensité de l'émission de cette recombinaison DAP, centrée autour de  $2.09 \text{ eV}$ , semble être maximale pour une température de recuit de  $900^\circ\text{C}$  et disparaît au delà de  $1000^\circ\text{C}$ . Cette température de recuit à  $1000^\circ\text{C}$  correspond également à la température à partir de laquelle nous avons identifié dans le chapitre précédent une augmentation importante de la conductivité des échantillons hydrothermaux non intentionnellement dopé. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre précédent, il est possible qu'à cette température un donneur soit activé thermiquement et qu'il soit en compétition avec l'activation de l'accepteur associé à l'azote implanté. Il faut également se souvenir que nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent que les échantillons de ZnO d'origine hydrothermale sur lesquels nous avons réalisés nos essais de dopage présentent un dopage résiduelle de type  $n$  important de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  qui est obligatoirement à l'origine d'une compensation importante des accepteurs activés. Pour tenter de remédier à ce problème nous avons réalisé des co-implantations d'oxygène et d'azote pour tenter de diminuer le dopage résiduel de type  $n$  des échantillons liés à d'éventuelles lacunes d'oxygène. Cependant, nous avons vu dans le chapitre précédent que même si la lacune d'oxygène possédait un énergie de formation relativement basse dans le ZnO de type  $n$ , ce défaut donneur ne peut expliquer à lui seul à conductivité résiduelle de type  $n$  des échantillons avant implantation. Il existe donc d'autres impuretés de type donneurs que nous n'avons certainement pas éliminé lors de l'implantation d'oxygène. De plus, malgré une forte concentration d'azote implanté, nous ne savons pas réellement quelle est la quantité d'azote actif en tant qu'accepteur.

Nous avons également vu, à partir de mesures de microscopie électronique en transmission, que l'implantation ionique engendrait une grande quantité de défauts cristallins et qu'ils substituaient après le recuit d'activation du dopant. La présence de ces défauts structuraux peut également nuire à la bonne isolation électrique de la couche implanté vis à vis du substrat.

Pour toute ces raisons, malgré différentes séquences d'implantations d'azote et d'oxygène, nous ne sommes pas parvenu lors des mesures d'effet Hall à identifier une conductivité de type  $p$  des échantillons implantés.

L'implantation ionique d'azote semble donc une méthode pertinente pour obtenir un dopage de type  $p$  du ZnO, et c'est un résultat en soi. Même s'il faut rappeler que le dopage

résiduel élevé des échantillons hydrothermaux est un handicap important et que des essais sur des échantillons faiblement dopés de type  $n$  avant implantation mériteraient d'être réalisés.

Cette difficulté d'obtention d'un dopage de type  $p$  par implantation ionique d'azote est également présente dans la littérature puisque même si beaucoup de groupes ont pu mettre en évidence, par des mesures de photoluminescence, la présence d'accepteurs après implantation ionique d'azote, aucun n'a publié ni une mesure de transport associé à des porteurs de charge positifs, ni de bonne caractéristique  $I(V)$  en lien avec la présence d'une éventuelle jonction  $pn$ , ni de spectre d'électroluminescence émettant dans l'ultra-violet [171, 191, 192, 194, 195, 199, 200, 203–205, 287].

Concernant le dopage de type  $p$  du ZnO par diffusion d'arsenic, nous n'avons pas réussi à introduire de l'arsenic dans le ZnO à partir d'une silice dopée (SOD). Cependant, en réalisant des recuits en ampoule scellée contenant comme source d'arsenic un substrat de GaAs nous avons pu mettre en évidence une incorporation d'arsenic dans le ZnO mais de manière fortement dépendante de la polarité des échantillons et de plus sans incorporation de gallium. Ceci est important car nous avons vu au début du chapitre 3 sur le dopage résiduel du ZnO, et nous verrons encore plus en détails dans le chapitre suivant portant sur le dopage intentionnel de type  $n$  du ZnO que le gallium est un donneur peu profond dans le ZnO.

Ainsi nous avons montré que ni le gallium ni l'arsenic n'avait diffusé sur les échantillons orientés M et que le profil d'arsenic mesuré par SIMS est très étroit ( $< 150\text{ nm}$ ) et très intense (jusqu'à  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ) sur les échantillons de polarité oxygène. Par contre, sur les échantillons orientés zinc, nous avons obtenu un profil de concentration de d'arsenic constant et très abrupte, autour de  $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  sur environ  $300\text{ nm}$ . Il faut préciser que les profils de concentration d'arsenic obtenus sur les échantillons de polarité oxygène et zinc correspondent à une diffusion classique selon un loi de Fick. Ce type de profil peut cependant avoir un intérêt pour la réalisation d'une jonction  $pn$  abrupte.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de réaliser des mesures  $I(V)$  verticales pour tenter de démontrer l'existence d'une jonction  $pn$ . Même si une première mesure nous a donné une caractéristique  $I(V)$  qui redressait, nous avons vu que ce résultat était lié au caractère non ohmique des contacts mais que la quantité importante de courant traversant en vertical la structure est plutôt une preuve de la non présence d'une jonction  $pn$ . Malheureusement, la qualité des contacts ne nous a pas permis de pousser plus loin nos caractérisations électriques. On peut également souligner que ce problème de qualité des contacts est également fréquent dans la littérature et qu'il est souvent à l'origine d'interprétations erronées sur l'identification d'un dopage de type  $p$  du ZnO [185, 190].

Malheureusement, nous n'avons pas pu dans le cadre de ce travail de thèse réaliser des mesures de photoluminescence associé éventuellement à une étude de recuit d'activation des dopants. Il aurait été intéressant, de la même manière que pour l'étude du dopage par implantation ionique d'azote de vérifier la présence d'une éventuelle recombinaison donneur-accepteur.

De manière générale nous pouvons également retenir qu'il semble tout de même exister des accepteurs associés à l'azote, à l'arsenic au phosphore ou à l'antimoine, entre  $150$  et  $300\text{ meV}$  de la bande de conduction du ZnO, dont l'origine ou la configuration exacte est encore sujet à débats. On peut également espérer que s'il est possible d'introduire une grande quantité de dopants accepteurs actifs, cette énergie d'ionisation soit diminuée et deviennent compatibles avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent.

Cependant, la réalisation d'un dopage de type  $p$  du ZnO, de manière stable, efficace et reproductible, identifié dans la littérature comme un verrou technologique très difficile à résoudre [108, 181, 312, 313], ne pourra se faire qu'en maîtrisant les mécanismes éventuels d'auto-compensation des accepteurs introduits intentionnellement ainsi qu'en limitant les impuretés résiduelles de type donneurs. La maîtrise et la compréhension de ces phénomènes nécessite d'utiliser un grand nombre d'outils de caractérisation complémentaires comme la photoluminescence, la microscopie électronique en transmission, les mesures  $C(V)$ , de transport ou de spectroscopie de défauts comme la DLTS et la spectroscopie d'admittance.

Des mesures de concentration de dopants  $N_D - N_A$  réalisées par mesures  $C(V)$  sur des échantillons du laboratoire CRHEA à Valbonne, nous ont permis de mettre en évidence un dopage résiduel de type  $n$  très faible, de l'ordre  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et lié à une très faible concentration d'impuretés résiduelles [209], sur des couches minces de ZnO déposées par épitaxie par jet moléculaire (EJM) sur substrat ZnO (fig. 4.20). Ce résultat est très prometteur, tant sur le point de la maîtrise du dopage résiduel de type  $n$  que sur la possibilité de doper de type  $p$  ces échantillons de manière ex-situ ou in-situ. Malheureusement, lors de nos essais de dopage de type  $p$  par implantation ionique d'azote ou par diffusion d'arsenic nous ne disposons pas d'échantillons avec un dopage résiduel de type  $n$  aussi faible. On peut également remarquer à partir de ce résultat, qu'en diminuant la concentration d'impuretés dans le ZnO, on parvient effectivement à diminuer le dopage résiduel des échantillons. Ceci tend effectivement à éliminer les défauts intrinsèques comme la lacune d'oxygène  $V_O$  et le zinc interstitiel  $Zn_i$  pour expliquer l'origine du dopage résiduel de type  $n$  du ZnO, et ceci en accord avec les prévisions des calculs ab-initio dont nous avons parlé au début du chapitre 3 sur le dopage résiduel du ZnO massif.

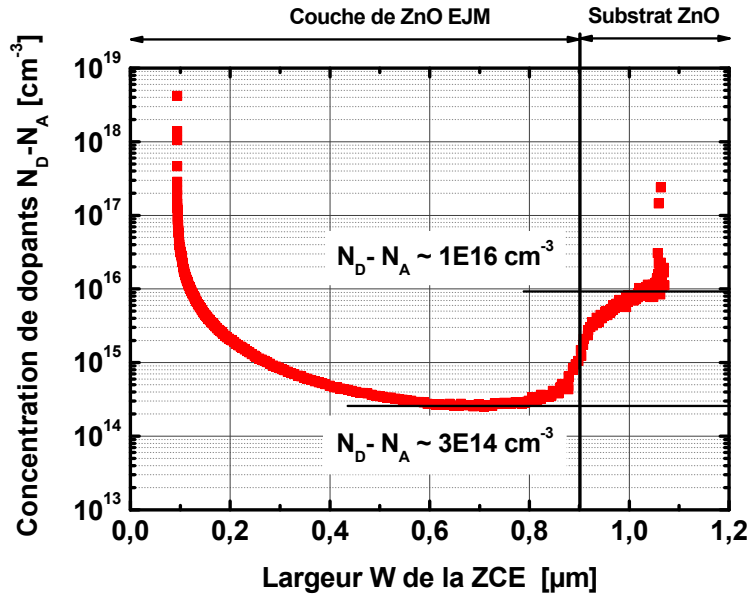


FIGURE 4.20 – Profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  mesuré sur une couche mince de ZnO déposée par épitaxie par jet moléculaire.

On peut souligner également, en lien avec le premier chapitre où nous avons détaillé l'ensemble des outils et des modèles utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, que la maîtrise des contacts électriques est un point extrêmement important pour pouvoir mesurer

et comprendre d'un point de vue électrique l'effet des différents essais réalisés. Or nous avons vu dans ce premier chapitre, que dans le cas d'un semiconducteur à large bande interdite comme le ZnO (3.4 eV), la réalisation de contacts ohmiques est en théorie impossible, à moins d'avoir un dopage très important du semiconducteur sous le contact.

De ce point de vue, même si nous avions réussi à obtenir un matériaux de type  $p$ , mais faiblement dopé nous n'aurions pas pu réaliser sur ces échantillons des mesures de transport qui nécessitent des contacts ohmiques de bonne qualité.

Dans le cadre d'échantillons faiblement dopé, il semble que les mesures capacitives  $C(V)$  ou DLTS soient plus appropriées, même si l'on est également très vite limité par la résistivité importante des échantillons qui réduit alors la fréquence de mesure. Une étude réalisée par P. Muret a notamment permis de mettre en évidence la présence d'un accepteur à environ 190 meV du haut de la bande de valence dans des échantillons de ZnO de type  $n$ , dopé in-situ avec un plasma d'azote lors de la croissance par épitaxie par jet moléculaire (EJM) [211]. Cette étude a d'ailleurs été possible en raison de la présence d'une forte concentration de bore provenant de la cellule plasma utilisé comme source de d'azote et qui a rendu l'échantillon suffisamment conducteur pour réaliser des mesures de DLTS sur les pièges à porteurs majoritaires ainsi que sur les pièges à porteurs minoritaires à une fréquence de 1 MHz.



# Chapitre 5

## Le dopage de type $n$ des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE

### Sommaire

---

5.1	L'épitaxie de ZnO par MOVPE . . . . .	179
5.2	Principe du dopage intentionnel de type $n$ du ZnO . . . . .	181
5.3	Stratégies de mesures . . . . .	182
5.4	Dopage résiduel de type $n$ . . . . .	183
5.4.1	Épitaxie sur saphir . . . . .	183
5.4.2	Épitaxie sur ZnO . . . . .	195
5.5	Le dopage intentionnel aluminium . . . . .	197
5.6	Mesures de photoluminescence . . . . .	202
5.7	Bilan sur le dopage de type $n$ des couches minces de ZnO épi- taxiées par MOVPE . . . . .	206

---

### 5.1 L'épitaxie de ZnO par MOVPE

La croissance par épitaxie d'organométalliques en phase vapeur ou MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy), aussi appelée MOCVD, OMVPE ou OMCVD est une technique de dépôt à partir de la phase vapeur d'une espèce métallique présente sous forme organométallique.<sup>1</sup> C'est une technique de croissance très répandue pour la croissance des semiconducteurs. Le principe consiste à déposer un matériau solide à partir d'une phase gaz. Les espèces présentes en phase gaz, sont transportées à l'aide d'un gaz porteur, et réagissent au contact de la phase solide ou directement entre elles pour former le matériau à déposer. Les sous-produits de réaction sont éliminés par le flux permanent de gaz porteur qui permet également de renouveler en permanence les espèces réactives. En régime permanent, la composition de la phase gaz reste inchangée et le système peut être considéré comme étant dans un certain équilibre thermodynamique.

---

1. Un composé organométallique est un composé chimique comportant au moins une liaison covalente entre un atome de carbone et un métal. Le Plus souvent, l'atome de carbone lié au métal appartient à un groupe hydrocarbure, tel les groupements éthyl, propyl, butyl, etc...



Les domaines de pression et de température accessibles sont très larges, de quelques mbar jusqu'à la pression atmosphérique et jusqu'à 1300°C. De plus c'est un procédé de croissance considéré comme compatible avec un développement industriel de par la vitesse de croissance (plusieurs  $\mu m.h^{-1}$ ), la possibilité de réaliser des croissances sur de très grandes surfaces (plusieurs 100  $cm^2$ ) et avec une très bonne reproductibilité.

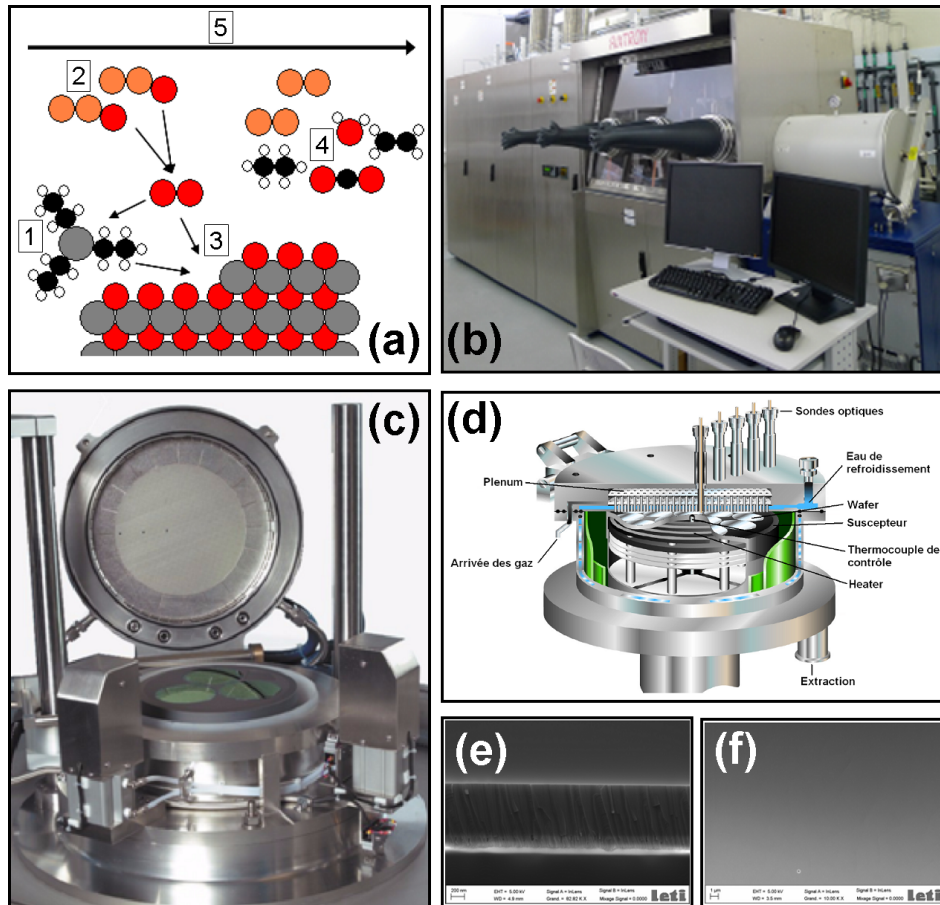


FIGURE 5.1 – Croissance MOVPE. (a) Principe de la réaction : Le DEZn [1] réagit soit au contact de la surface de ZnO [3] soit avec l'oxygène issu de la décomposition du N<sub>2</sub>O [2] et participe à la croissance du ZnO solide. Les sous produits de réaction [4] (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ou encore CH<sub>4</sub>) sont éliminés dans le flux de gaz porteur [5]. (b) Vue générale de l'équipement Aixtron 6x2''. (c) Chambre du réacteur avec le système d'injection des gaz « Shower Head ». (d) Schéma de principe d'un réacteur vertical 'CCS' (Close Coupled Shower Head). La « Shower Head » est refroidie par une circulation d'eau, et les gaz sont injectés à partir de différentes chambres, ils sont donc mélangés au dernier moment. Dans ce réacteur, l'espace entre la « Shower Head » et le suscepteur peut être contrôlé entre 5 et 25 millimètres. Seul le suscepteur est chauffé, par le Heater, ou résistance chauffante, situé en dessous. (e) Image MEB de la tranche d'une couche de ZnO sur saphir (f) Image MEB de la surface d'une couche de ZnO sur saphir.

Au laboratoire, les croissances ont été réalisées sur un bâti à réacteur vertical « CCS » (Close Coupled Shower Head) de dimension 6x2" et commercialisé par la société [Aixtron](#). Le DiEthyl-Zinc (DEZn) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Zn et le DiMethyl-Zinc (DMZn) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Zn ont été utilisé

comme sources de zinc (Zn)<sup>2</sup>. Les sources d'oxygène utilisées peuvent être gazeuses ou liquide. Leur utilisation est surtout liée à la température de croissance. A haute température, le **protoxyde d'azote**  $N_2O$ , et à basse température, le 2-méthylpropan-2-ol ou **Tert-Butano**  $C_4H_{10}O$ , ont été utilisés comme précurseurs d'oxygène (O). A partir de ces précurseurs et en utilisant de l'azote ( $N_2$ ) comme gaz porteur, les croissances de couches minces de ZnO ont été réalisées pour des températures comprises entre 500°C et 1000°C et des pressions comprises entre 50 et 200 mbar. Dans ces conditions, on obtient des vitesses de croissance de l'ordre 500 à 1000 nm.h<sup>-1</sup>.

Les impuretés résiduelles que l'on retrouve dans les échantillons de ZnO obtenus par cette technique d'épitaxie proviennent d'une part du substrat et des étapes de préparation des substrats (découpe polissage, etc...) et d'autre par des éléments constitutifs des organométalliques comme l'hydrogène et le carbone.

## 5.2 Principe du dopage intentionnel de type $n$ du ZnO

Les éléments du groupe III en substitution du zinc (groupe II) ainsi que les éléments du groupe (VII) en substitution de l'oxygène (groupe VI), peuvent potentiellement permettre la création de niveaux de type donneur et donc conduire à l'obtention d'un dopage de type  $n$  (fig. 5.2). Cependant, le meilleur candidat doit également, de la même manière que pour le dopage de type  $p$ , posséder une solubilité importante, être relativement stable au sein du réseau cristallin (et donc avoir une taille relativement proche de l'atome auquel il se substitue) et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible, afin d'obtenir une concentration de porteurs libres importante à température ambiante.

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les éléments de dopage n colorés. Les éléments de dopage n sont : Bore (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Bismuth (Bi) en vert ; Azote (N), Oxygène (O), Fluor (F), Chlore (Cl), Iode (I) en jaune. Les autres éléments sont en blanc.

FIGURE 5.2 – Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type donneur (vert) dans le ZnO, par substitution du zinc ou de l'oxygène (jaune).

Dans ce contexte, la majorité des travaux de la littérature portent essentiellement sur des éléments du groupe IIIA, comme le bore (B) [130–132], l'aluminium (Al)[314–322], le gallium (Ga) [323–325] et l'indium (In)[326–329]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 (sec. 3.3.2), ces éléments possèdent une énergie d'ionisation relativement faible et permettent d'obtenir des dopages avec des concentrations de porteurs libres à température ambiante supérieures à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et des résistivités inférieures à  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [2, 330].

2. Les précurseurs DEZn et le DMZn diffèrent entre eux de par la nature du ligand associé au Zinc

Au sein du laboratoire, le choix de l'impureté destinée à contrôler le dopage de type  $n$  des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE s'est porté sur l'aluminium. En effet l'aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$  est un défaut de type donneur dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de 50 meV d'après des mesures de photoluminescence[118, 331] et qui possède une solubilité importante dans le ZnO [332]. Le choix de cette impureté s'est également fait en raison de la disponibilité de précurseurs gazeux sous forme d'organométalliques : le TMAI ou Trimethyl-Aluminium ( $C_6H_{18}Al_2$ ).

### 5.3 Stratégies de mesures

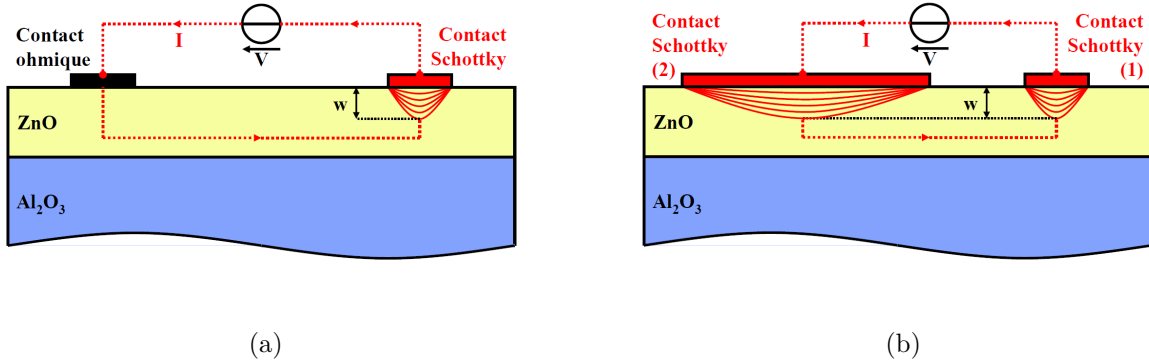


FIGURE 5.3 – Configuration « horizontale » utilisée pour les mesures  $C(V)$  sur substrat saphir (isolant). (a) Configuration avec un contact ohmique et un contact Schottky. (b) Configuration type « sonde de mercure » avec deux contacts Schottky.

Dans le cas des échantillons constitués d'une couche mince épitaxiée sur un substrat, contrairement aux échantillons massifs, l'analyse des mesures de transport est rendue difficile par l'existence de différents canaux de conduction.

Sur substrat ZnO (conducteur d'après les études réalisées dans le chapitre 3), le courant peut circuler à la fois par le substrat et par la couche épitaxiée. La mesure directe de la couche seule est donc impossible. Cependant certains résultats de transport ont pu être obtenus à partir de mesures d'effet Hall à basse température en utilisant une analyse par « Maximum Entropy Mobility Spectrum Analysis » (MEMSA) qui permet de distinguer différents canaux de conduction [333–335]. Ces résultats, obtenus sur des couches minces de ZnO ( $\sim 500$  nm) épitaxiées sur substrat ZnO, mettent en avant d'un part une énergie d'ionisation du donneur majoritaire et une densité surfacique de porteurs équivalente dans les deux cas (couche et substrat) et d'autre part une concentration volumique et une mobilité des porteurs libres à 100K, plus importante dans la couche mince de ZnO que dans le substrat. Cette différence de mobilité étant attribuée à une compensation plus faible dans la couche épitaxiée, en raison d'une possible passivation des accepteurs par l'hydrogène.

Sur substrats saphir (isolant), la présence d'un canal de conduction dégénéré à l'interface entre la couche et le substrat ne permet pas non plus de mesurer les propriétés de transport de la couche seule [336, 337].

Dans ce contexte, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE a été obtenu à l'aide de mesures capacitives  $C(V)$  en configuration « horizontale » (sec. 2.1.3.2) avec un contact ohmique et un contact Schottky (fig. 5.3a), ou avec deux contacts Schottky d'aires différentes (fig. 5.3b) déposés à la surface de la couche épitaxiée (cf sec. 2.1.3.2) ou directement à l'aide d'un appareil de mesure  $C(V)$  à sonde de mercure.

Grâce à ce type de mesures, on sonde la zone de charge d'espace (zone de déplétion) située sous le contact Schottky (sec. 2.2). On accède ainsi au profil de concentration de dopants de la couche de ZnO épitaxiée sur une épaisseur qui va dépendre du niveau de dopage de l'échantillon (sec. 2.2). Dans un second temps, nous avons cherché à comparer ce profil de concentration de dopants avec les profils de concentration d'impuretés mesurés par spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou « Secondary Ion Mass Spectrometry » (SMS) pour tenter d'identifier l'espèce à l'origine du dopage des échantillons.

## 5.4 Dopage résiduel de type $n$

### 5.4.1 Épitaxie sur saphir

#### 5.4.1.1 Déroulement de l'épitaxie

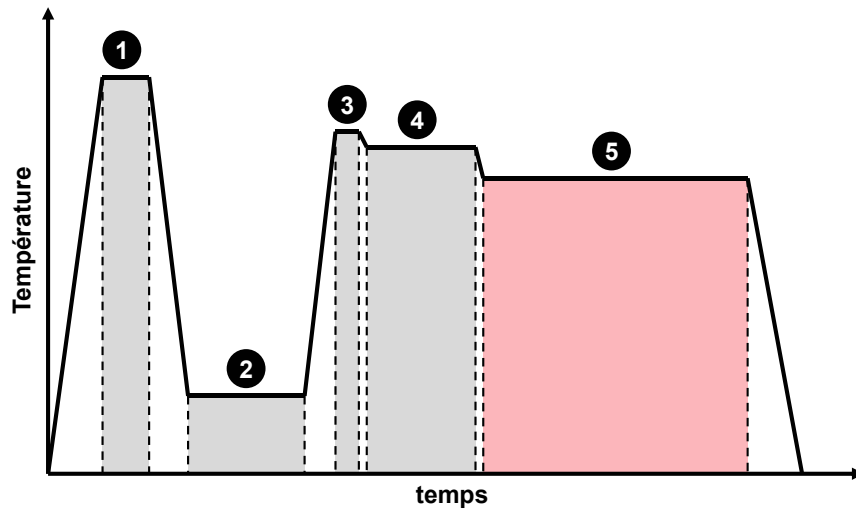


FIGURE 5.4 – Étapes de croissance de couches minces de ZnO par MOVPE. (1) Recuit de nettoyage de la surface pendant 300 s à 1070°C sous  $O_2$ . (2) Couche de nucléation ( $\sim 450$  nm à  $\sim 520^\circ\text{C}$  pendant 1840 s). (3) Recuit de la couche de nucléation à 965°C pendant 300 s sous  $O_2 + N_2O$ . (4) Reprise de croissance à 935°C ( $\sim 150$  nm pendant 1200 s). (5) Phase de croissance épitaxiale sous  $N_2O$  et  $DEZn$ .

La croissance par épitaxie d'organométalliques en phase vapeur (MOVPE) se déroule en plusieurs étapes représentées schématiquement sur la figure 5.4. Le processus de croissance commence par un recuit de nettoyage et de préparation de la surface du substrat à l'épitaxie à  $\sim 1070^\circ\text{C}$  pendant 300 s. Une couche de nucléation d'environ 450 nm d'épaisseur est ensuite

déposée à basse température ( $\sim 520^\circ\text{C}$ ) puis recuite à haute température ( $\sim 965^\circ\text{C}$ ). La reprise d'épitaxie sur cette couche de nucléation recuite, se fait ensuite en commençant par une étape dite haute température ( $\sim 935^\circ\text{C}$ ) suivie de l'étape de croissance proprement dite, à une température comprise dans notre cas entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Dans la suite de notre étude, nous allons voir l'influence des paramètres de croissance (durée et température) sur les propriétés des couches minces de ZnO, mais en ne considérant que la dernière étape de de croissance (étape n°5) afin de simplifier le problème.

#### 5.4.1.2 Mesures préliminaires

Lors des premières mesures de dopage par  $C(V)$ , nous obtenions des valeurs de concentration de dopants  $N_D - N_A$  dépendant très fortement des conditions de croissance, notamment de la durée de croissance et donc de l'épaisseur de la couche épitaxiée. En effet, on peut voir sur la figure 5.5 que la concentration de dopants obtenue par mesure  $C(V)$  à partir de la pente de la courbe  $1/C^2 = f(V)$  semble être d'autant plus faible que la couche de ZnO est épaisse.

On sonde ici la zone de charge d'espace ( $W$ ) située sous le contact Schottky sur une épaisseur qui dépend de la concentration de dopants  $N_D - N_A$ . Plus la concentration de dopants est importante, plus la zone sondée est faible (largeur de la ZCE). Sur les profils de concentration de dopants  $N_D - N_A = f(W)$  de la figure 5.5, l'interface *air/ZnO* se situe à une abscisse nulle et l'interface *ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* à une abscisse correspondant à l'épaisseur de la couche, mais qui n'est pas accessible ici en raison des fortes concentrations de dopants mesurées.

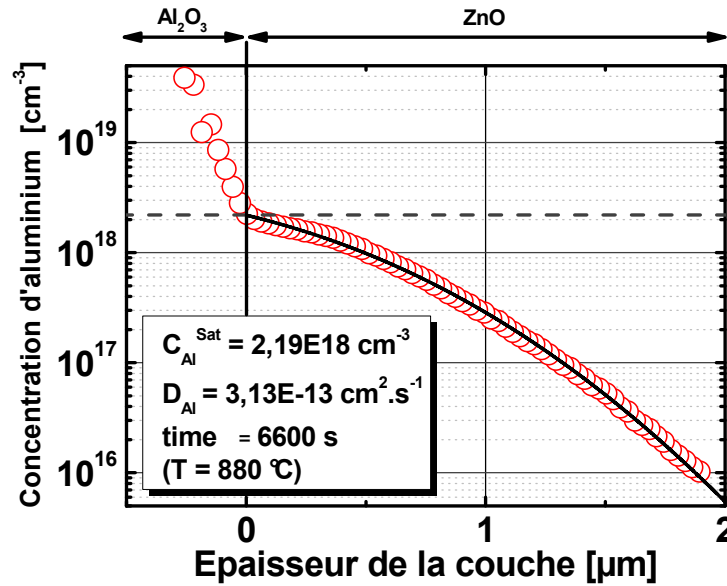
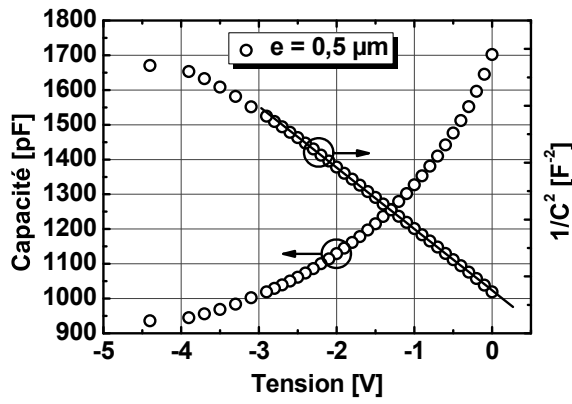
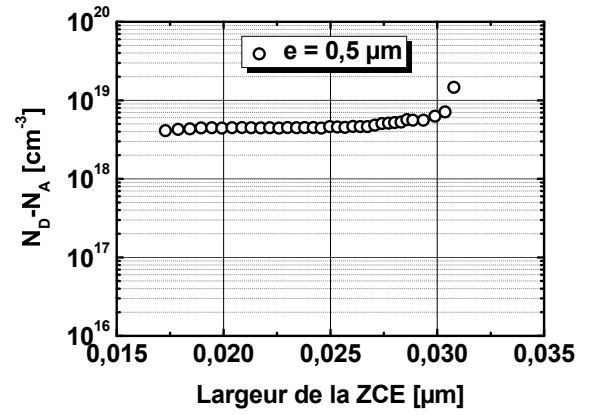


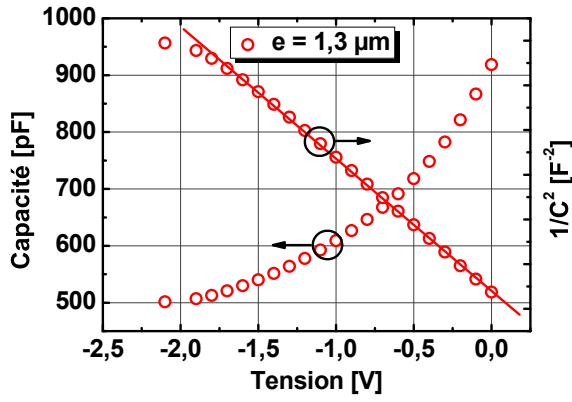
FIGURE 5.6 – (a) Profil de concentration d'aluminium (Al) obtenu par SIMS sur un échantillon de ZnO épitaxié sur saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). (b) Ajustement du profil d'aluminium, mesuré par SIMS, par la loi de Fick (eq.5.1) pour une température de  $880^\circ\text{C}$  et une durée de 6000 s, correspondant à l'étape de croissance n°5 de la figure 5.4 .



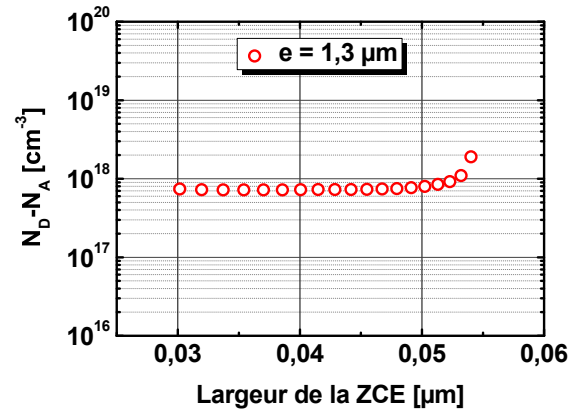
(a)



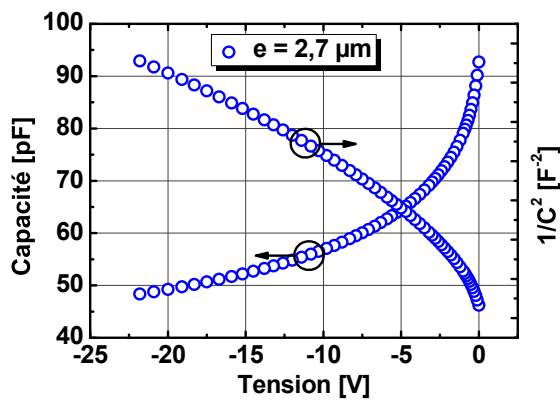
(b)



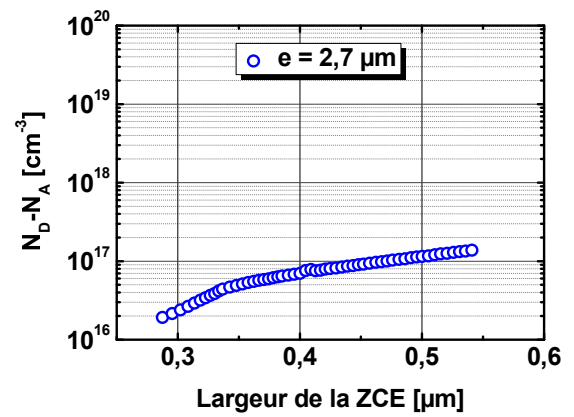
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE 5.5 – Mesures  $C(V)$  et profils de concentrations de dopants  $N_D - N_A$  pour des échantillons de différentes épaisseurs : (a) et (b)  $0.5 \mu m$ , (c) et (d)  $1.3 \mu m$ , (e) et (f)  $2.7 \mu m$ .



A partir des analyses SIMS réalisées sur une couche relativement épaisse ( $e \sim 2.0 \mu m$ ), nous avons observé une très forte diffusion de l'aluminium provenant du substrat saphir ( $Al_2O_3$ ) vers la couche épitaxiée (fig. 5.6). On peut voir effectivement sur la figure 5.6, que le profil d'aluminium dans la couche épitaxiée est caractéristique d'un profil de diffusion. On peut aussi observer l'augmentation abrupte du profil de concentration d'aluminium à l'interface  $ZnO/Al_2O_3$  à une épaisseur correspondant à l'épaisseur de la couche épitaxiée.

Pour modéliser le profil de diffusion de l'aluminium (fig. 5.6), nous avons utilisé ici une loi de Fick qui permet de décrire la diffusion d'une impureté dans un solide. On considère ici que la couche de ZnO est en équilibre avec un réservoir infini d'aluminium de concentration et constitué par le substrat saphir. Le profil de concentration  $C(x, t)$  de l'impureté aluminium, dans la couche de ZnO, en fonction du temps  $t$ , suivant la loi de Fick, s'écrit alors :

$$C(x, t) = C_{Al}^{Sat}(T) \left[ 1 + erf \left( -\frac{x}{2\sqrt{D_{Al}(T) \cdot t}} \right) \right] \quad (5.1)$$

avec respectivement  $C_{Al}^{Sat}(T)$  [ $cm^{-3}$ ] et  $D_{Al}(T)$  [ $cm^2.s^{-1}$ ] le seuil de solubilité et le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le ZnO à la température  $T$ . Pour procéder à l'ajustement des mesures SIMS, nous avons choisi d'utiliser uniquement les paramètres de croissance, durée  $t$  et température  $T$ , de la dernière étape d'épitaxie (étape n°5 de la figure 5.4). L'échantillon analysé ici a été réalisé à une température  $T = 880^\circ C$  et pour une durée  $t = 6600 s$  correspondant à une épaisseur de couche d'environ  $1.95 \mu m$ .

On peut voir sur la figure 5.6 que l'utilisation de ce modèle permet de décrire correctement le profil de concentration d'aluminium dans la couche épitaxiée. D'après ce modèle, la diffusion de l'aluminium dans la couche de ZnO se produit comme si le ZnO était en équilibre avec un réservoir infini d'aluminium constitué par le substrat saphir et dont la concentration en aluminium est supérieure ou égale au seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$ . On obtient à partir de l'ajustement, un coefficient de diffusion de l'aluminium dans le ZnO  $D_{Al}(880^\circ C) \sim 3.13 \times 10^{-13} cm^2.s^{-1}$  et un seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(880^\circ C) \sim 2.19 \times 10^{18} cm^{-3}$ .

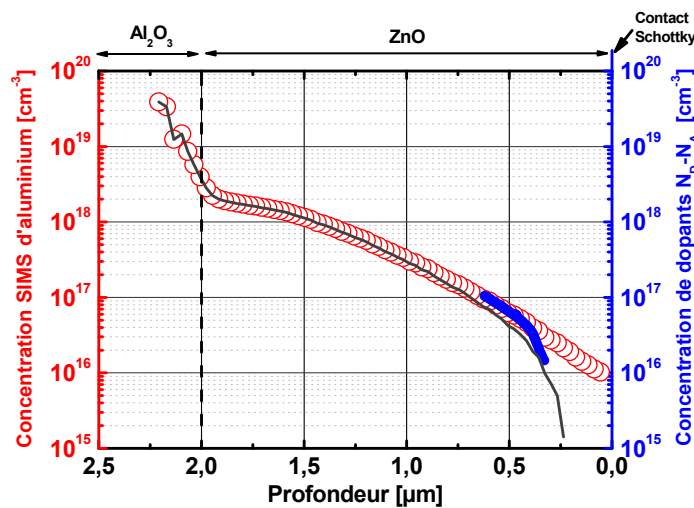


FIGURE 5.7 – Profil de concentration d'aluminium (Al) obtenu par SIMS (rouge) et concentration de dopants  $N_D - N_A$  (bleu) mesurée par  $C(V)$  sur un échantillon de ZnO épitaxié sur saphir ( $Al_2O_3$ ).

Nous avons ensuite effectué des mesures  $C(V)$  pour comparer le profil de la concentration de dopants  $N_D - N_A$  avec le profil d'aluminium mesuré par SIMS. On peut voir sur la figure 5.7 que le profil de la concentration de dopants correspond effectivement à celui de l'aluminium mesuré par SIMS et donc que l'aluminium semble jouer le rôle de dopant majoritaire dans cet échantillon de ZnO épitaxié sur saphir, avec une activation de l'ordre de 100%. On peut également remarquer sur cette figure que lorsque la concentration d'aluminium descend en dessous de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , le profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  baisse de manière très importante et ne suit plus complètement le profil d'aluminium. Ceci nous laisse penser que la compensation est de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  comme le montre la courbe grise sur la figure 5.7 qui représente la concentration concentration d'aluminium, assumé comme  $N_D$  auquel on a soustrait une compensation  $N_A$  de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

#### 5.4.1.3 Influence des conditions de croissance

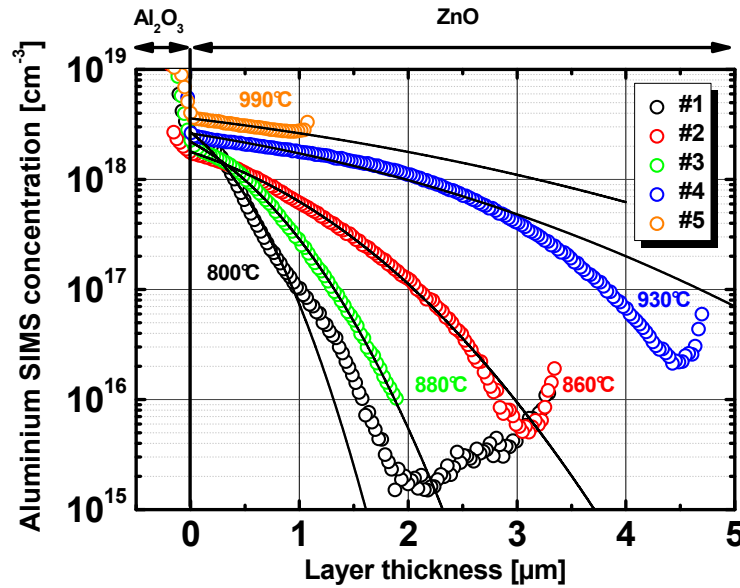


FIGURE 5.8 – Profil de concentration d'aluminium (Al) obtenu par SIMS (symboles) et ajustements (lignes continues) à partir de la loi de Fick (eq. 5.1) sur des échantillons de ZnO épitaxiés sur saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et pour différentes conditions de croissance (tab. 5.1).

D'après ces premiers résultats, nous avons ensuite étudié l'influence des paramètres de croissance (durée et température) sur les observations faites précédemment, concernant la diffusion de l'aluminium durant la croissance MOVPE depuis le substrat saphir et son influence sur la concentration de dopants  $N_D - N_A$  mesurée par  $C(V)$ . Nous avons ainsi réalisé différentes croissances à des températures comprises entre 800°C et 990°C et pour des épaisseurs de 1 à 5  $\mu\text{m}$  environ, qui correspondent à des durées de croissance de l'ordre de 6000 à 20000 secondes environ (tab. 5.1).



Échantillon	Épaisseur [ $\mu m$ ]	Durée [s]	Température [ $^{\circ}C$ ]	$D_{Al}$ [ $cm^2.s^{-1}$ ]	$C_{Al}^{Sat}$ [ $cm^{-3}$ ]
#1	3.33	16090	800	$6.38 \times 10^{-14}$	$2.68 \times 10^{18}$
#2	3.41	16090	860	$3.60 \times 10^{-13}$	$1.78 \times 10^{18}$
#3	1.95	6600	880	$3.31 \times 10^{-13}$	$2.19 \times 10^{18}$
#4	4.75	20440	930	$1.25 \times 10^{-12}$	$2.62 \times 10^{18}$
#5	1.07	600	990	$7.20 \times 10^{-12}$	$3.58 \times 10^{18}$

TABLE 5.1 – Épaisseur des échantillons ZnO épitaxiés sur substrat saphir, durée et température de l'étape n°5 de la croissance MOVPE. Coefficient de diffusion et seuil de solubilité de l'aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$  obtenus à partir de l'ajustement des profils de concentration d'aluminium mesuré pas SIMS de la figure 5.8.

On peut voir sur la figure 5.8 les profils SIMS d'aluminium obtenus sur ces échantillons. L'interface  $Al_2O_3/ZnO$  se situe ici à une abscisse  $x = 0$ . Le substrat saphir se trouve dans la région négative du graphique et la couche de ZnO épitaxiée dans la partie positive.

On peut observer sur cette figure qu'ici aussi l'aluminium semble effectivement diffuser depuis le saphir vers la couche de ZnO durant l'étape de croissance MOVPE. Nous avons donc ajusté les profils SIMS de l'aluminium de la même manière que précédemment en utilisant la loi de Fick (eq. 5.1).

On peut d'ailleurs noter d'une part une augmentation importante de la concentration d'aluminium à la surface de certains échantillons (#1, #2 et #4), qui sont d'ailleurs les échantillons les plus épais, et pour une raison encore non identifiée.

D'autre part, on peut également remarquer un écart entre la fin du profil de diffusion simulé (ligne continue) et la fin du profil d'aluminium (symboles bleus) de l'échantillon le plus épais (#4). Ceci peut être dû au fait que le réservoir d'aluminium, constitué du substrat saphir, n'est peut être pas complètement infini, et qu'il limite la diffusion dans le cas de couches très épaisses comme l'échantillon #4 ( $\sim 5 \mu m$ ).

Les valeurs du coefficient de diffusion  $D_{Al}(T)$  [ $cm^{-2}.s^{-1}$ ] et du seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$  [ $cm^{-3}$ ] de l'aluminium dans le ZnO, obtenues par l'ajustement des profils SIMS, sont listées dans le tableau 5.1 et reportées sur deux diagrammes d'Arrhénius (fig. 5.10). Sur ces deux diagrammes nous avons également reporté les données extraites de la littérature d'après une étude de V. J. Norman [338] (lignes continues) qui a mesuré le coefficient de diffusion  $D_{Al}(T)$  et le seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$  de l'aluminium dans du ZnO polycristallin à partir d'une méthode chimique photométrique. Dans cette étude, l'auteur étudie la diffusion de l'aluminium en substitution du zinc  $Al_{Zn}$  dans le ZnO et dont le coefficient de diffusion est donné par la relation

$$D_{Al}(T) = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a^{diffusion}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

avec  $E_a^{diffusion}$  l'énergie d'activation liée à la réaction de diffusion par substitution et  $D_0$  [ $cm^{-2}.s^{-1}$ ] une constante. D'après l'ajustement linéaire de nos résultats représentés sur la figure 5.10a, on obtient une valeur énergie d'activation (2.82 eV) très proche de la valeur obtenue par V. J. Norman (2.74 eV) [338]. On peut donc penser que la diffusion de l'aluminium durant la croissance MOVPE, se fait également par substitution du zinc.

Par contre la valeur du coefficient pré-exponentiel  $D_0$  est 3 fois plus grande dans notre cas  $\sim 1.74 \times 10^{-1} cm^{-2}.s^{-1}$  que celle de la littérature  $\sim 5.3 \times 10^{-2} cm^{-2}.s^{-1}$  (fig. 5.10a).

Ceci peut s'expliquer d'une part, par le fait que nos résultats sont obtenus sur des échantillons monocristallins alors que ceux de V. J. Norman ont été obtenus pour des échantillons polycristallins. Il peut alors exister une différence importante du coefficient de diffusion par substitution du zinc en raison d'un plus grand nombre de sites interstitiels (joints de grains) dans les échantillons polycristallins que dans nos échantillons monocristallins. Ainsi une partie de l'aluminium qui diffuse dans un échantillon polycristallin se retrouve en site interstitiel et non en site zinc. D'autre part, V. J. Norman met en évidence que ce coefficient  $D_0$  est fortement dépendant de la concentration en aluminium du réservoir (fig. 5.9). Dans notre cas, la concentration en aluminium dans le réservoir ( $Al_2O_3$ ), disponible pour diffuser dans le ZnO, représente la concentration d'aluminium en position interstitielle  $Al_i$  à l'interface  $Al_2O_3/ZnO$ . On peut supposer que cette concentration d'aluminium interstitiel à la surface du saphir, est fixée par le recuit de préparation de surface du substrat à  $\sim 1070^\circ C$  pendant 300 s et est sans doute très différente de celles testées dans l'article de V. J. Norman [338].

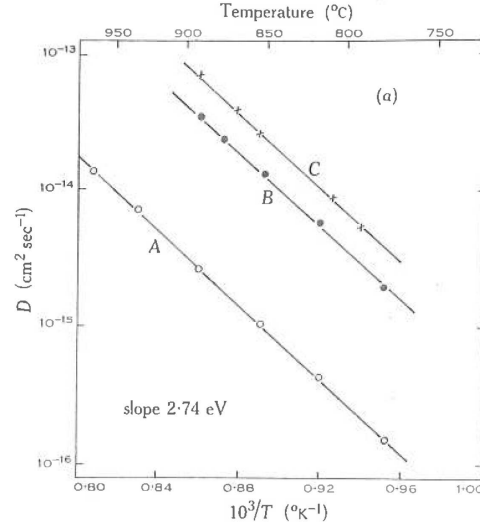


FIGURE 5.9 – Effet de la concentration en aluminium (Al) du réservoir sur le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le ZnO. A : 1 mg Al  $g^{-1}$  ZnO, B : 1.5 mg Al  $g^{-1}$  ZnO et C : 3.5 mg Al  $g^{-1}$  ZnO [338].

De la même manière que pour le coefficient de diffusion, nous avons reporté sur la figure 5.10b, les valeurs du seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$  [ $cm^{-3}$ ] de l'aluminium dans le ZnO, obtenues toujours à partir des profils SIMS d'aluminium de la figure 5.8 et de la loi de Fick (eq 5.1). On peut voir sur cette figure, que le seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$  reste relativement constant quelque soit les températures de croissance (étape n°5 de l'épitaxie). Ceci peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas considéré dans notre modèle les étapes du début de croissance qui sont communes à tous les échantillons et dont certaines se déroulent à une température supérieure à la dernière étape de croissance. Sur ce diagramme d'Arrhénius de la figure 5.10b nous avons également reporté les valeurs de V. J. Norman [338] (ligne continue) décrites par une loi du type :

$$C_{Al}^{Sat}(T) = C_0 \times \exp\left(-\frac{E_a^{solubilité}}{k_B T}\right) \quad (5.3)$$

avec  $E_a^{solubilité}$  l'énergie d'activation liée au seuil de solubilité de l'aluminium en substitution du zinc dans le ZnO et  $C_0$  [ $cm^{-3}$ ] une constante, qui ne dépend pas ici de la concentration en aluminium du réservoir contrairement à  $D_0$  [338], à condition que la concentration en aluminium du réservoir soit supérieure au seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}(T)$ . La constante  $C_0$ , représente la concentration maximum d'aluminium que l'on peut mettre en site zinc et est de l'ordre de la concentration de sites zinc dans le ZnO ( $\sim 10^{22} cm^{-3}$ ).

La valeur moyenne du seuil de solubilité obtenue pour l'ensemble de nos échantillons est de l'ordre de  $C_{Al}^{Sat} = 2.7 \times 10^{18} cm^{-3}$  et correspond d'après les résultats de V. J. Norman à une température  $T \sim 920^\circ C$ . Cette température n'est pas très éloignée de la température des premières étapes de croissance : recuit à  $965^\circ C$  (étape n°3) et début de l'épitaxie à  $935^\circ C$  (étape n°4) qui semble donc fixer la concentration maximum d'aluminium à l'interface ZnO/ $Al_2O_3$ .

Nos résultats concernant le seuil de solubilité et le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le ZnO sont donc en accord avec ceux de la littérature [338] et mettent en avant un processus de diffusion de l'aluminium dans le ZnO, depuis le substrat saphir, par substitution du zinc durant la phase d'épitaxie.

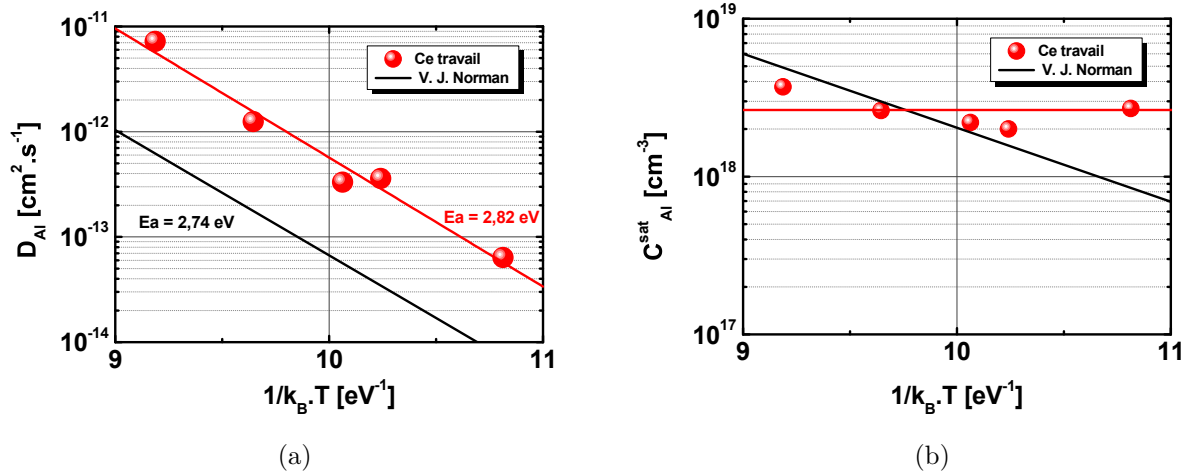


FIGURE 5.10 – Coefficient de diffusion  $D_{Al}(T)$  (a) et seuil de solubilité  $C_{Al}^{Sat}$  (b) de l'aluminium dans le ZnO en fonction de la température pour des couches minces de ZnO épitaxiés sur substrat saphir par MOVPE (symboles) et d'après la littérature (ligne noire) [338]. Valeur moyenne du seuil de solubilité de l'aluminium  $C_{Al}^{Sat}$  pour l'ensemble des échantillons (ligne rouge).

D'après les valeurs du coefficient de diffusion de l'aluminium dans le ZnO  $D_{Al}(T)$ , obtenus pour différentes températures de croissance, nous avons obtenu une énergie d'activation à la diffusion  $E_a^{diffusion}$  caractéristique d'une diffusion par substitution du zinc. Or comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$  est un défaut de type donneur. L'aluminium issu de la diffusion depuis le substrat saphir doit donc être actif électriquement. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures  $C(V)$  pour connaître le profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  et le comparer au profil d'aluminium mesuré par SIMS.

La figure 5.11 représente les profils de concentration d'aluminium mesurés par SIMS (ronds vides) et les profils de concentration de dopants  $N_D - N_A$  mesurés par  $C(V)$  sur

l'ensemble des échantillons du tableau 5.1. L'interface *air/ZnO* se situe à une abscisse nulle et nous n'avons gardé ici que la profondeur sondée en SIMS correspondant à celle accessible par les mesures  $C(V)$ .

Il faut cependant noter que nous n'avons pas accès, par les mesures  $C(V)$ , ni à la concentration totale d'accepteurs  $N_A$  ni à la concentration totale de donneurs, mais à la quantité  $N_D - N_A$ . Or si la compensation  $N_A$  est importante, ou si elle est du même ordre de grandeur que la concentration d'aluminium, il est difficile de connaître avec précision son influence directe sur le profil de dopants  $N_D - N_A$ .

On peut remarquer cependant sur la figure 5.11 que la concentration de dopants suit de manière générale celle de l'évolution de la concentration d'aluminium. Dans le cas de l'échantillon #1, qui présente une concentration importante d'aluminium ( $\sim 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), la concentration de dopants  $N_D - N_A$  est très proche de celle d'aluminium, dont la concentration est sans doute ici bien supérieure à celle de la compensation  $N_A$ . Il semble donc d'après ces mesures, que l'aluminium en forte concentration est bien responsable du dopage de type  $n$  des échantillons. A plus faible concentration en aluminium, il est plus difficile de mesurer son influence avec précision. En effet, le niveau de compensation  $N_A$ , mais aussi éventuellement la présence en concentration similaire d'autres impuretés ou de défauts intrinsèques de type donneurs, peuvent jouer un rôle plus important que celui de l'aluminium sur le dopage résiduel des échantillons.

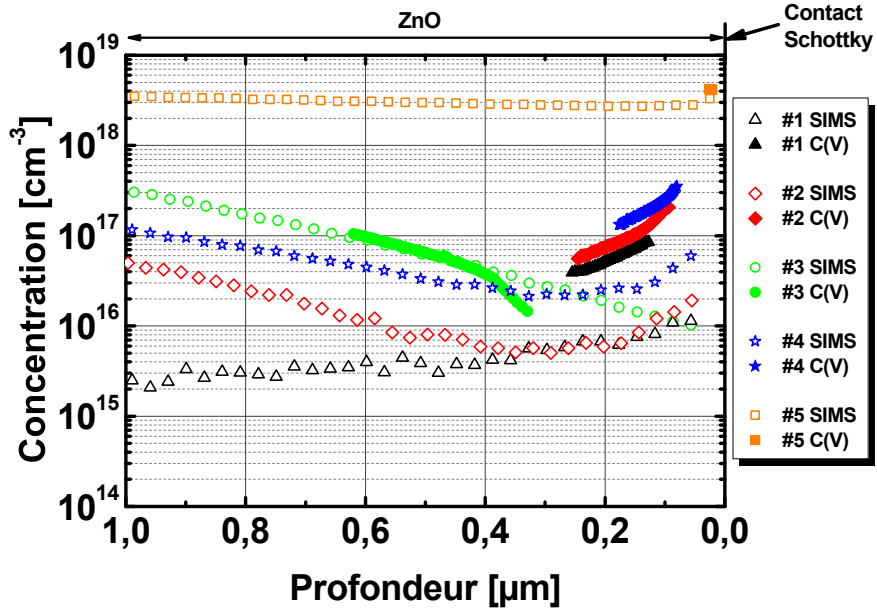


FIGURE 5.11 – Profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  mesuré par  $C(V)$  (ronds pleins) et profils de concentration en aluminium mesuré par SIMS (ronds vides).

D'après les mesures SIMS complémentaires que nous avons réalisées sur ces échantillons (fig. 5.12), on peut cependant éliminer, comme impureté majoritaire de type donneur, pouvant être l'origine du dopage résiduel de type  $n$ , l'indium (In), le gallium (Ga), le bore (B) et le lithium (Li) dont la concentration reste inférieure à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sur l'ensemble des échantillons analysés.

La concentration d'hydrogène (H) et de carbone (C) est par contre très importante ( $> 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), mais reste constante sur l'ensemble de la profondeur analysée en SIMS.

Cependant, cette concentration d'hydrogène et de carbone, qui sont des éléments constitutifs de l'air ambiant, peuvent à la fois provenir du vide résiduel de l'enceinte dans laquelle les mesures SIMS sont réalisées, et des précurseurs organométalliques, riches en carbone et en hydrogène, utilisés dans la croissance MOVPE. On peut tout de même remarquer que ces éléments ne semblent pas dominer le profil de concentration de dopants qui lui n'est pas constant, bien inférieur en concentration (fig 5.11).

Par contre, on peut voir sur la figure 5.12 que la concentration de silicium (Si) est relativement importante sur l'ensemble des échantillons et semble augmenter au voisinage de la surface des échantillons, de la même manière que l'aluminium sur les profils de diffusion de la figure 5.8. Nous avons donc comparé le profil de silicium mesuré en SIMS avec celui de la concentration de dopants mesurée par  $C(V)$  (fig. 5.13).

On peut remarquer sur cette figure, que lorsque la concentration de silicium est supérieure à la concentration d'aluminium, le profil du silicium mesuré en SIMS semble très proche du profil concentration de dopants  $N_D - N_A$  (échantillons #1 et #2).

A l'inverse, lorsque la concentration d'aluminium est supérieure à la concentration de silicium, c'est le profil d'aluminium qui correspond au profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  (échantillons #3 et #5).

Enfin, lorsque la concentration d'aluminium et de silicium sont du même ordre de grandeur, le profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  correspond à la somme des concentrations d'aluminium et de silicium.

Nous avons vu précédemment que l'aluminium était un très bon dopant avec une activation de l'ordre de 100% dans la gamme de concentration analysée ici, mais le silicium semble également avoir également un rôle important sur le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO [126] et avec une activation qui semble importante également. De plus, on peut noter la présence d'un pic de concentration en silicium à l'interface  $ZnO/Al_2O_3$ , qui provient sans doute de l'étape de polissage du substrat saphir, qui se fait généralement en utilisant des solutions à base de silice colloïdale.

Nous venons donc de voir dans cette section, que le dopage résiduel (de type  $n$ ) des couches de ZnO épitaxiées par MOVPE sur substrats saphir semble limité par la diffusion des impuretés aluminium (Al) et silicium (Si) provenant de la surface du substrat. L'accumulation d'aluminium interstitiel à la surface du saphir provenant de l'étape de recuit à haute température du substrat, et qui précède la croissance. Le silicium, qui présente un pic de concentration à l'interface couche/substrat et qui diffuse ensuite dans la couche épitaxiée, provient lui sans doute des étapes de polissage, à base de silice colloïdale, du substrat saphir. Ainsi, en réalisant des épitaxies de relativement grande épaisseur (plusieurs  $\mu m$ ) à une température réduite (jusqu'à  $800^\circ C$ ), nous sommes parvenus à réduire le dopage résiduel à la surface des échantillons ( $\sim 10^{16} cm^{-3}$ ). Il reste cependant à comprendre l'origine de l'accumulation des impuretés à la surface de certaines couches, pour réduire encore le dopage résiduel de couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur substrats saphir.

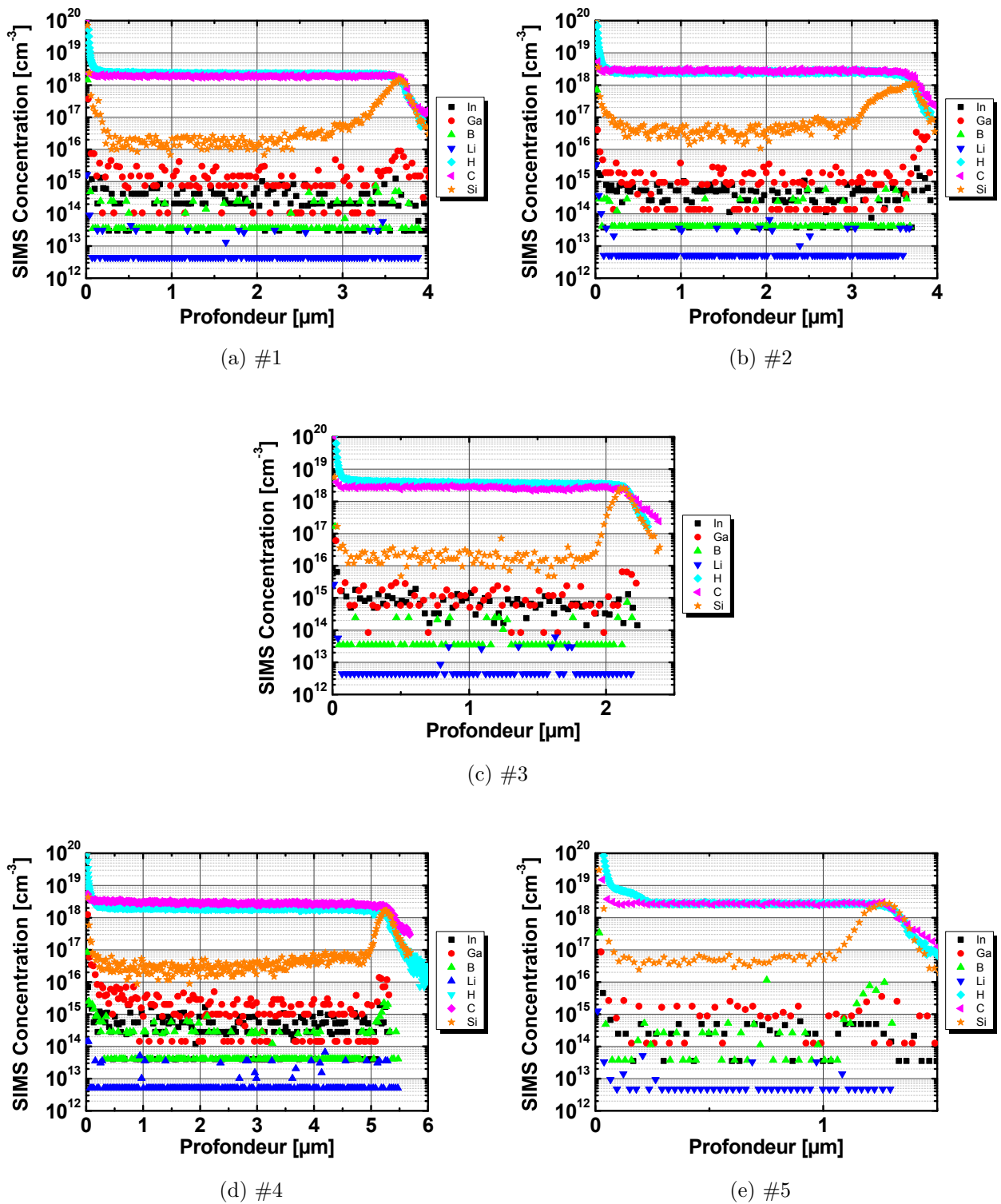
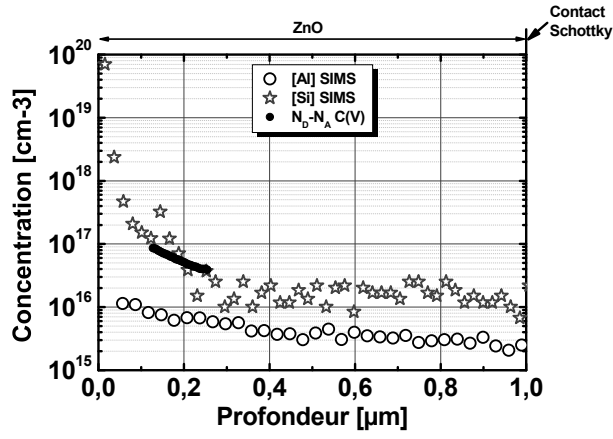
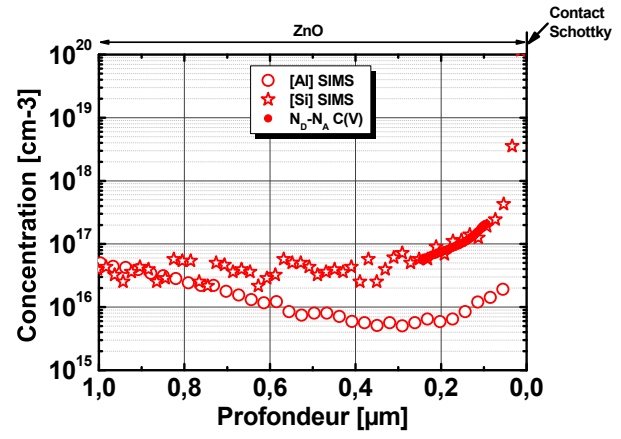


FIGURE 5.12 – Profils SIMS des impuretés indium (noir), gallium (rouge), bore (vert), lithium (bleu), hydrogène (cyan), carbone (magenta) et silicium (orange) sur les échantillons #1 (a), #2 (b), #3 (c), #4 (d) et #5 (e) du tableau 5.1.

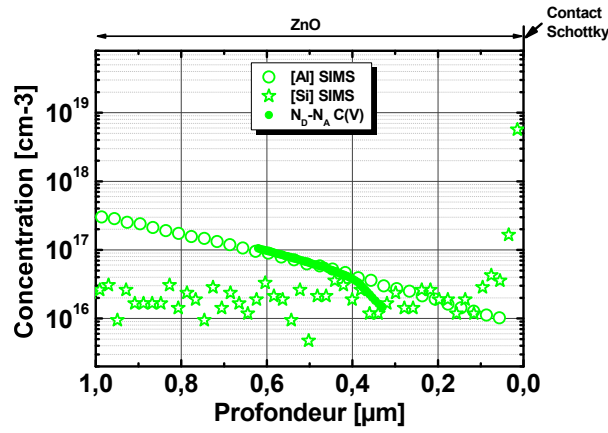




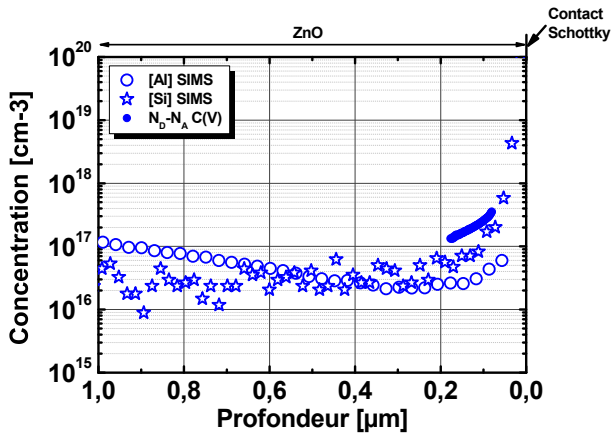
(a) #1



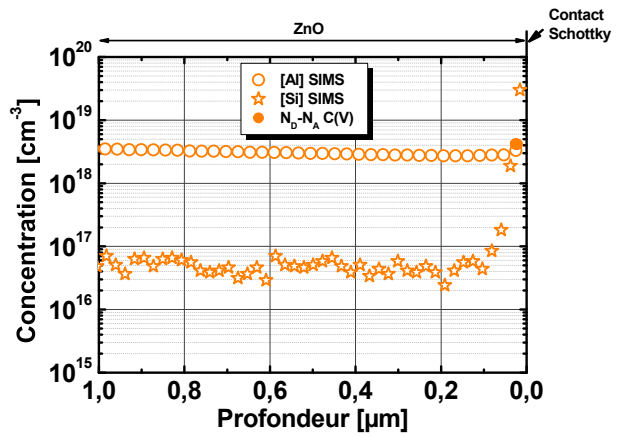
(b) #2



(c) #3



(d) #4



(e) #5

FIGURE 5.13 – Profils de concentration de dopants  $N_D - N_A$  mesurés par  $C(V)$  (ronds pleins) et profils de concentration en aluminium (symboles de couleurs) et de silicium (étoiles grises) mesurés par SIMS, sur des échantillons de ZnO épitaxiés sur substrat saphir (tab. 5.1).

### 5.4.2 Épitaxie sur ZnO

De la même manière que pour les hétéro-épitaxies, nous avons cherché à comprendre l'origine du dopage résiduel de type  $n$  des couches de ZnO épitaxiées par MOVPE sur des substrats de ZnO de polarité oxygène. L'homo-épitaxie présente l'intérêt de limiter la quantité de défauts et de dislocations dans la couche épitaxiée, en raison du parfait accord de paramètre de maille entre la couche et son substrat. Afin d'obtenir un dopage résiduel le plus faible possible, nous avons choisi de réaliser l'épitaxie d'une couche de ZnO relativement épaisse ( $\sim 3.5 \mu m$ ), à une température réduite ( $860^\circ C$ ) afin de limiter la diffusion éventuelle d'impuretés venant du substrat ZnO (tab.5.2).

Échantillons	Épaisseur [ $\mu m$ ]	Durée [s]	Température [T]	$N_D - N_A$ [ $cm^{-3}$ ]	[Al] [ $cm^{-3}$ ]	[Si] [ $cm^{-3}$ ]
#6 Couche mince	3.5	16090	860	$2.7 \times 10^{16}$	$< 2 \times 10^{15}$	$< 5 \times 10^{16}$
#7 Substrat	-	-	-	$1.8 \times 10^{17}$	$< 2 \times 10^{16}$	$< 3 \times 10^{17}$

TABLE 5.2 – Paramètres de croissance, concentration moyenne de dopant  $N_D - N_A$ , obtenue par  $C(V)$ , et concentrations moyennes d'aluminium et de silicium, mesurées par SIMS, d'une couche de ZnO homo-épitaxiée par MOVPE (#1) et de son substrat (#2).

La figure 5.14 représente le profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  déduit des mesures  $C(V)$  réalisées sur la couche homo-épitaxiée (#6) et sur son substrat en face arrière (#7). On peut voir sur cette figure, et dans le tableau 5.2, que le dopage résiduel de la couche MOVPE ( $\sim 3 \times 10^{16} cm^{-3}$ ) est environ 10 fois plus faible que celui du substrat ( $\sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ ).

La figure 5.15 représente les profils de concentration des éléments indium (In), gallium (Ga), bore (B), hydrogène (H), carbone (C), silicium (Si) et aluminium (Al) obtenus par SIMS sur cet échantillon de ZnO épitaxié sur homo-substrat ZnO.

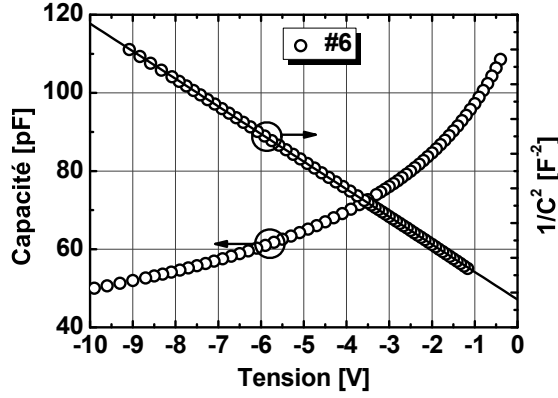
On peut noter sur cette figure que l'indium (In) et le gallium (Ga), le bore (B) sont présents en concentrations très faibles ( $< 10^{16} cm^{-3}$ ) à la fois dans la couche et dans le substrat.

L'hydrogène (H) et le carbone (C) sont toujours en concentration élevée ( $> 10^{18} cm^{-3}$ ) avec un profil constant sur toute la profondeur d'analyse, qui couvre la couche et le substrat. Ceci semble ici indiquer que les concentrations mesurées en SIMS sont sans doute plus vraisemblablement issues du vide résiduel de l'enceinte dans laquelle les mesures SIMS ont été réalisées.

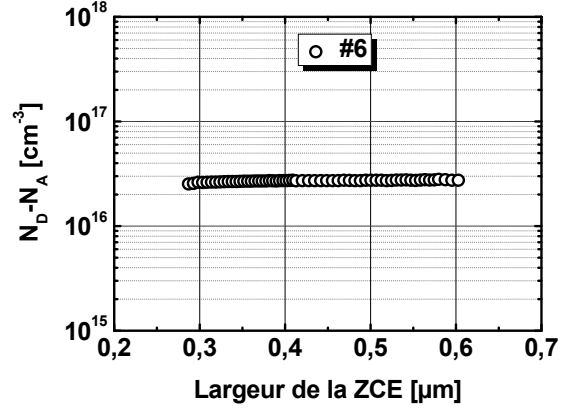
L'aluminium (Al) et le lithium (Li) sont présents dans le substrat avec des concentrations respectives  $> 10^{16} cm^{-3}$  et  $> 10^{17} cm^{-3}$ . Ces éléments proviennent du procédé de synthèse hydrothermale, mais sont en concentration très faible ( $< 10^{16} cm^{-3}$ ) dans la couche épitaxiée, en raison notamment de l'épaisseur de la couche et de la température de croissance limitée.

De la même manière que dans la section précédente, concernant les couches épitaxiées sur substrat saphir, la concentration en silicium présente un pic à l'interface couche/substrat et semble diffuser dans la couche épitaxiée malgré une température de croissance limitée.

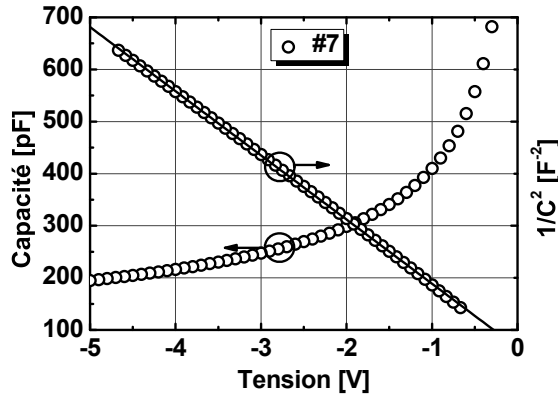




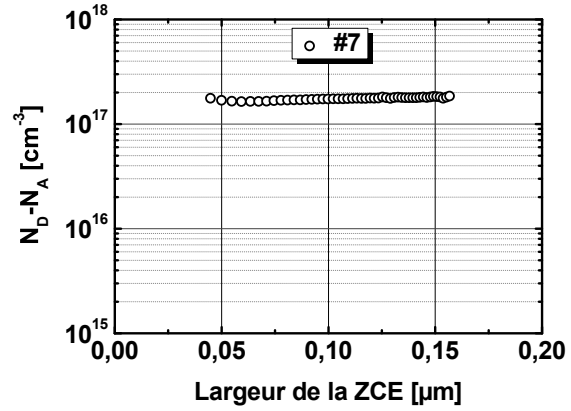
(a) Couche MOVPE (#1)



(b) Couche MOVPE (#1)



(c) Substrat (#2)



(d) Substrat (#2)

FIGURE 5.14 – Mesures  $C(V)$  et profils de concentration de dopants réalisés sur une couche mince de ZnO épitaxiée par MOVPE et sur son substrat (face arrière).

Pour vérifier les résultats de la section précédente sur l'influence du silicium sur le profil de concentration de dopants, nous avons tracé sur la même figure le profil de concentration de dopant  $N_D - N_A$  mesuré par  $C(V)$  et les profils SIMS de la couche MOVPE et de son substrat (fig. 5.16). Le profil de concentration de dopants dans le substrat (fig 5.16b), a été artificiellement reporté à une profondeur de 6  $\mu\text{m}$  correspondant à la mesure SIMS réalisée à une épaisseur correspondant au substrat de ZnO. On fait ici l'hypothèse que la concentration d'impuretés est constante dans l'ensemble du substrat. On peut voir sur cette figure 5.16 que la concentration de silicium, que ce soit dans le cas de la couche mince ou du substrat, correspond au profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  et semble donc être responsable du dopage résiduel de type  $n$  de la couche et du substrat.

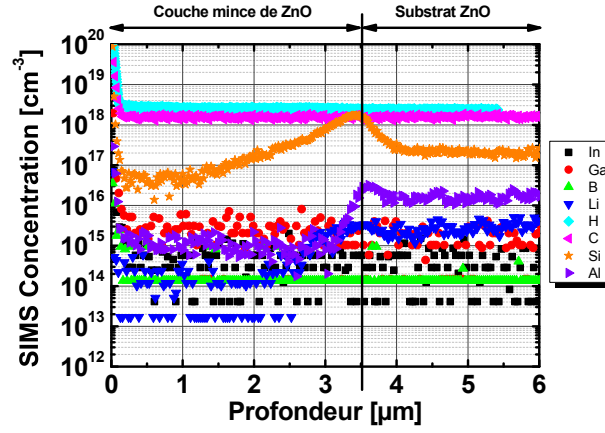


FIGURE 5.15 – Profils SIMS des impuretés indium (noir), gallium (rouge), bore (vert), lithium (bleu), hydrogène (cyan), carbone (magenta), silicium (orange) et aluminium (violet) mesurés sur un échantillon de ZnO épitaxié par MOVPE sur un substrat de ZnO.

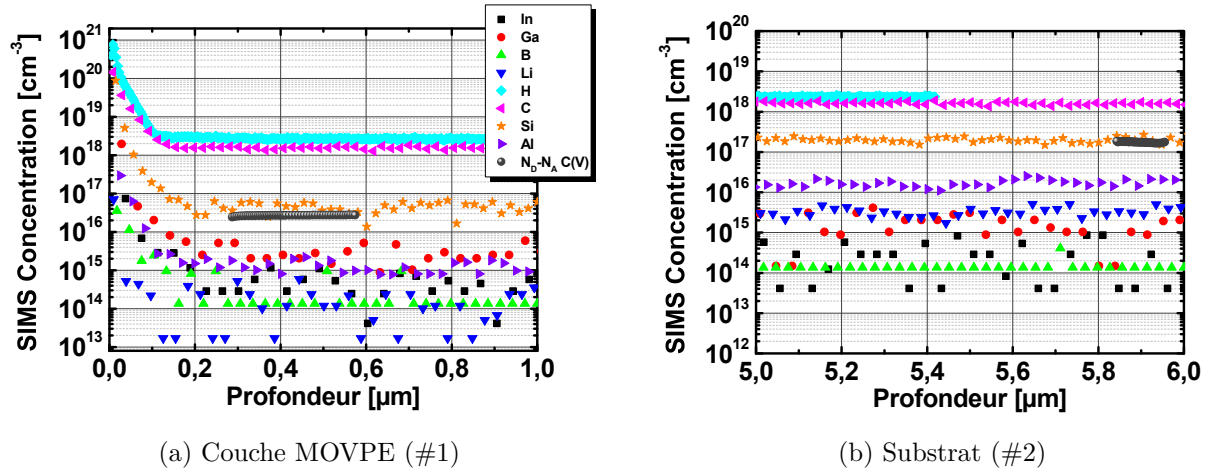


FIGURE 5.16 – Profils de concentration de dopants  $N_D - N_A$  (ronds gris) obtenus par mesures C(V) et profils de concentration d'impuretés (symboles de couleurs) mesurées par SIMS, sur une couche mince de ZnO épitaxiée par MOVPE (a) et sur son substrat (b).

## 5.5 Le dopage intentionnel aluminium

D'après nos résultats et ceux de la littérature, concernant le dopage résiduel de type  $n$  des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur saphir et rappelés au début de ce chapitre, l'aluminium semble être un bon candidat pour contrôler le dopage de type  $n$  des échantillons de ZnO. Nous avons choisi un gaz précurseur contenant de l'aluminium pour réaliser des couches de ZnO dopées in-situ intentionnellement de type  $n$ .

En se basant sur une étude préliminaire qui nous a permis de calibrer la quantité d'aluminium dans la couche, à l'aide de mesures SIMS<sup>3</sup>, en fonction du débit du gaz précurseur

3. Étude réalisée par d'Alexandre Ribeaud au cours de sa thèse de l'Université de Versailles Saint-Quentin-

d'aluminium, nous avons réalisé un premier essai de dopage intentionnel de type  $n$ , en visant une concentration d'aluminium dans les couches de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dans un même essai de croissance, nous avons utilisé un substrat de saphir (#1), un substrat de ZnO face O (#2) et un substrat de ZnO face Zn (#3) pour étudier l'influence du substrat sur l'incorporation de l'aluminium durant la croissance (tab. 5.3). Ces couches ont été réalisées à une température de  $990^\circ\text{C}$ , pour une durée de croissance de  $19500 \text{ s}$  (tab. 5.3)

Échantillon	Substrat	Épaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	Température [ $^\circ\text{C}$ ]	Durée [ $\text{s}$ ]	$N_D - N_A$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	[Al] [ $\text{cm}^{-3}$ ]
#8	Saphir	4.8	990	19500	$4.9 \times 10^{18}$	$8.8 \times 10^{18}$
#9	ZnO face O	2.6	990	19500	$4.5 \times 10^{18}$	$7.5 \times 10^{18}$
#10	ZnO face Zn	2.3	990	19500	$2.3 \times 10^{18}$	$6.3 \times 10^{18}$

TABLE 5.3 – Liste des échantillons utilisés pour étudier l'incorporation de l'aluminium dans les couches minces épitaxiées par MOVPE pour différents types de substrats, mais pour des conditions (durée et température) de croissance identiques (même essai de croissance).

Nous avons ensuite effectué des mesures SIMS pour vérifier l'incorporation de l'aluminium dans les couches épitaxiées (fig. 5.17). On peut voir sur cette figure que l'aluminium est bien présent dans les échantillons, dans des concentrations comprises entre  $6 \times 10^{18}$  et  $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  suivant les échantillons.

De plus, le profil d'aluminium semble constant dans les couches homoépitaxiées (#2 et #3), contrairement à la couche épitaxiée sur saphir qui présente un profil de concentration en aluminium légèrement plus perturbé, mais toujours de l'ordre  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Comme dans les sections précédentes, on peut remarquer sur les mesures SIMS la présence en concentration importante ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) de l'hydrogène (H) et du carbone (C), qui présentent un profil plat dans la couche et dans le substrat. D'après les mesures faites sur des couches épitaxiées sur substrat saphir, où l'on observe une diminution du profil d'aluminium et de carbone dans le saphir, il semble que l'hydrogène et le carbone soient bien présents dans le ZnO (couche et substrat) en concentration importante et constante.

On peut aussi remarquer sur la figure 5.17 que les éléments indium (In) et bore (B) sont encore ici en concentrations extrêmement faibles ( $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) dans l'ensemble des échantillons et dans l'ensemble des substrats. Par contre, le lithium (Li) et le gallium (Ga), qui sont des impuretés résiduelles de la croissance hydrothermale de ZnO, sont effectivement présents dans les homo-substrats (#2 et #3) et qu'ils diffusent dans la couche épitaxiée. Ainsi le lithium et le gallium présentent des profils de diffusion depuis l'interface couche/substrat avec une concentration maximum à l'interface de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le lithium et de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour le gallium, qui semble même supérieure à la concentration de ces éléments dans le substrat.

Concernant, le profil de concentration de silicium, on peut remarquer qu'il présente ici aussi un maximum à l'interface couche/substrat, sauf pour l'échantillon épitaxié sur ZnO face zinc (#3). Cette différence est peut être liée à la différence de nature chimique de la face O et de la face zinc, qui possèdent peut être des concentrations en silicium différentes suite à l'étape de polissage des substrats. Le silicium reste par contre dans tous les cas à

une concentration inférieure à celle de l'aluminium introduit intentionnellement, et devrait donc avoir un rôle secondaire sur le dopage de type  $n$  des échantillons comparé à celui de l'aluminium.

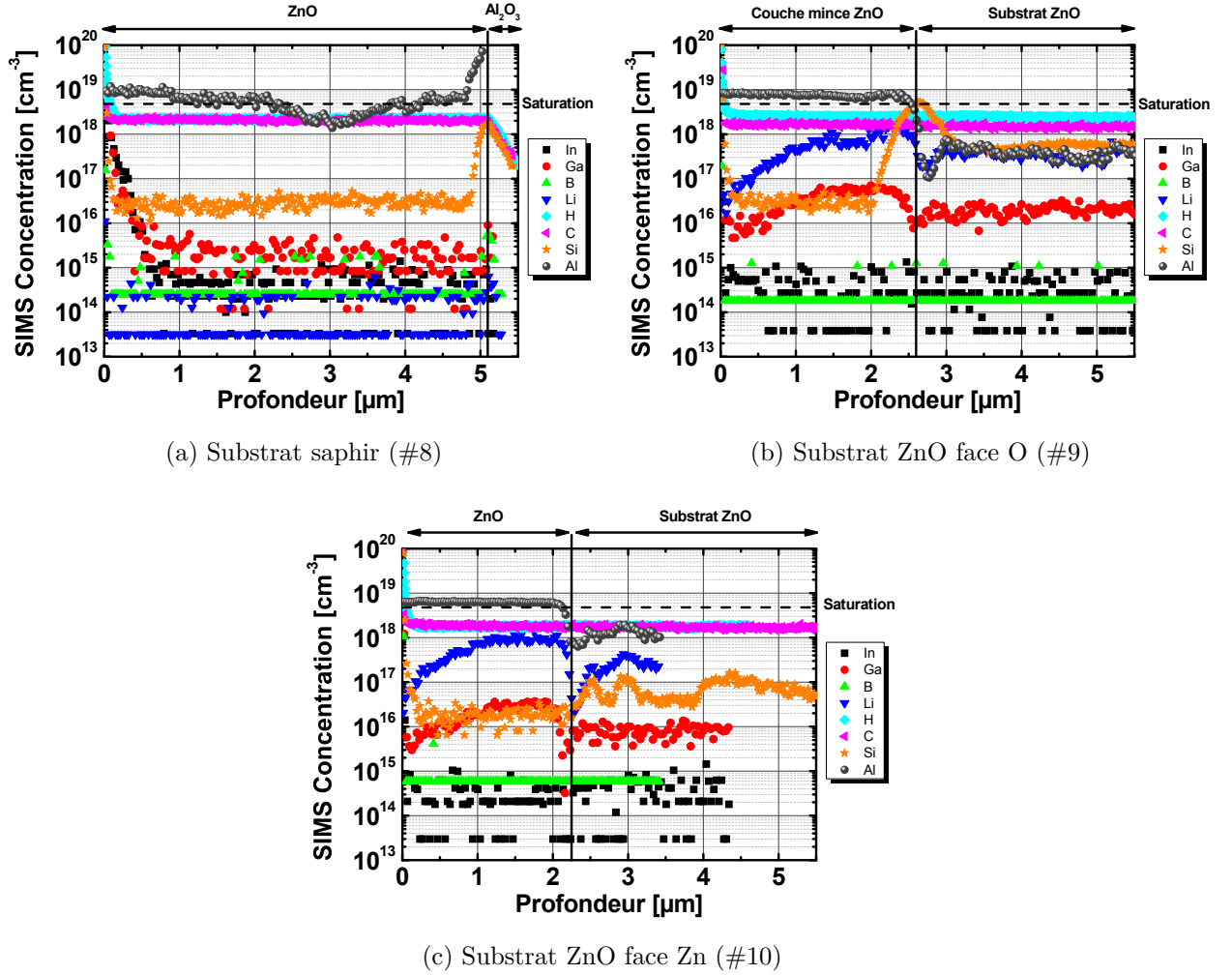
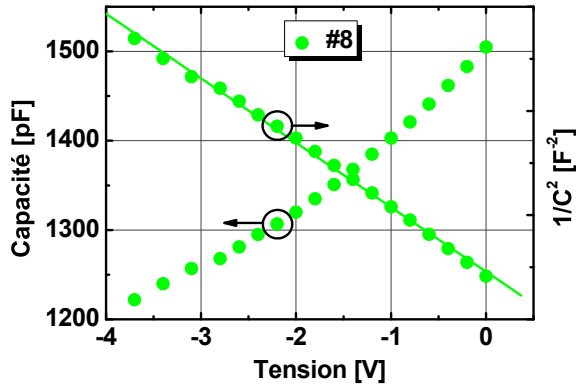
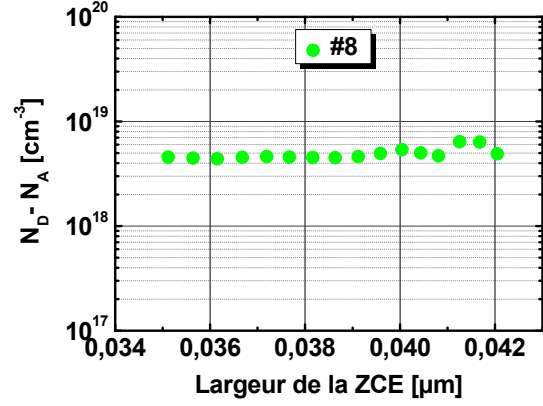


FIGURE 5.17 – Profils SIMS des impuretés indium (noir), gallium (rouge), bore (vert), lithium (bleu), hydrogène (cyan), carbone (magenta), silicium (orange) et aluminium (violet) mesurés sur des échantillons de ZnO épitaxiés par MOVPE sur différents substrats.

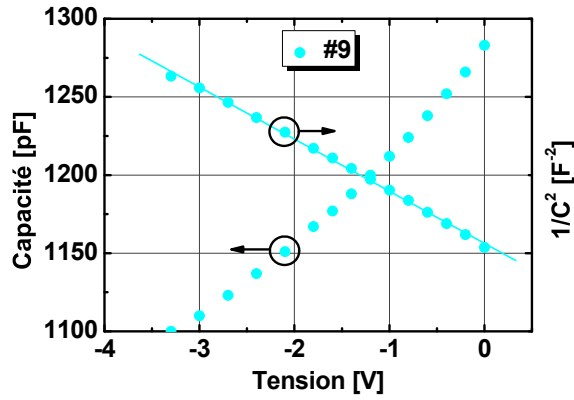
Pour vérifier, l'impact de l'incorporation de l'aluminium sur le dopage des échantillons, nous avons ensuite réalisé des mesures  $C(V)$ , (fig. 5.18). On retrouve bien à l'aide de ces mesures, des concentrations de dopants du même ordre de grandeur que la concentration d'aluminium mesuré par  $C(V)$  et comprises entre  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Comme attendu, l'incorporation intentionnelle d'aluminium semble donc avoir impacté efficacement le dopage de type  $n$  des échantillons.



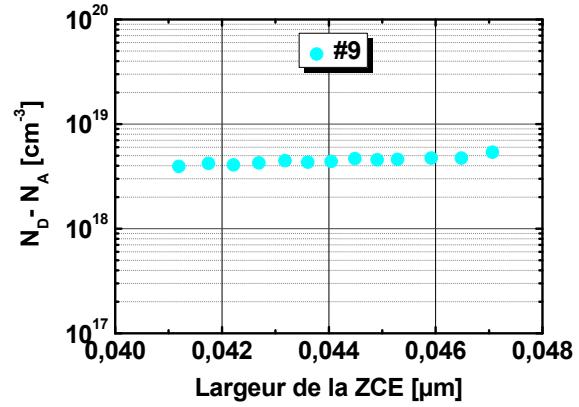
(a)



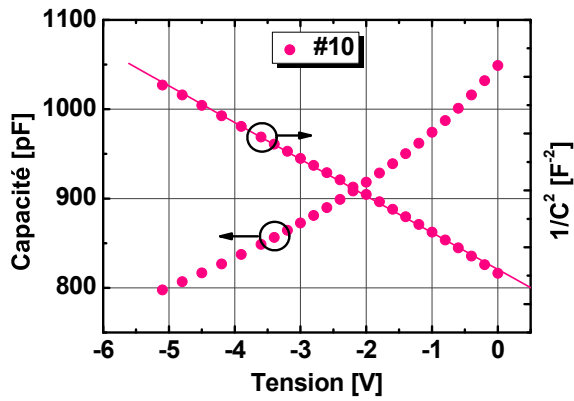
(b)



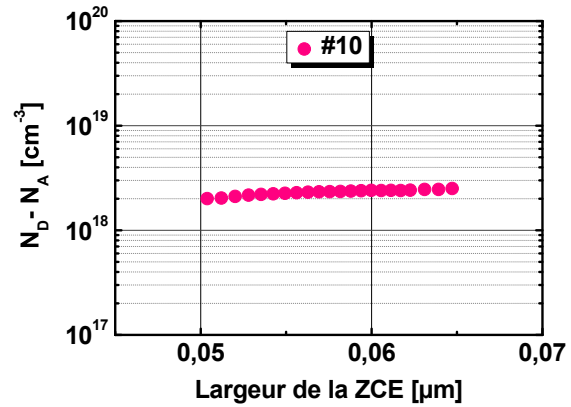
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE 5.18 – Mesures  $C(V)$  et profils de concentration de dopants réalisés sur une couche mince de ZnO épitaxiée par MOVPE et dopée aluminium (Al).

En superposant le profil de dopants  $N_D - N_A$  et la concentration d'aluminium mesuré par SIMS, on peut voir sur la figure 5.19, que la concentration d'aluminium est à peu près similaire dans tous les échantillons. Sur cette figure 5.19, nous avons également reporté le seuil de solubilité de l'aluminium à la température de croissance (pointillés).

On peut remarquer que pour l'échantillon épitaxié sur saphir (#8) et sur ZnO face O (#9), la concentration de dopant  $N_D - N_A$  est du même ordre de grandeur que ce seuil de solubilité extrait des travaux de V. J. Norman [338] et inférieure à la concentration d'aluminium mesurée par SIMS. Ceci est dû au fait que ce seuil de solubilité correspond à la quantité maximum d'aluminium que l'on peut mettre en substitution du zinc à une température donnée. Au delà de cette valeur, l'excès d'aluminium incorporé ne pourra pas se positionner en site zinc  $Al_{Zn}$  et ne sera donc pas actif électriquement. Il est donc logique dans le cas de ces deux échantillons (#8 et #9) d'obtenir une concentration de dopants  $N_D - N_A$  égale au seuil de solubilité de l'aluminium en site zinc qui correspond à la quantité maximale de donneurs  $Al_{Zn}$  que l'on crée (à condition que la compensation  $N_A$  soit négligeable devant la concentration de donneur  $N_D$ , ce qui semble être le cas ici). Ces résultats confirment donc le fait que l'introduction intentionnelle d'aluminium permet effectivement de créer des niveaux accepteurs  $Al_{Zn}$  de type donneur et donc de contrôler le dopage de type  $n$  des échantillons de ZnO.

Concernant l'échantillon épitaxié sur ZnO face zinc (#10), on peut remarquer la concentration de dopants  $N_D - N_A$  est bien inférieure au seuil de solubilité de l'aluminium en site zinc (pointillés). La polarité semble donc avoir un rôle sur l'aptitude de l'aluminium à se positionner en site zinc.

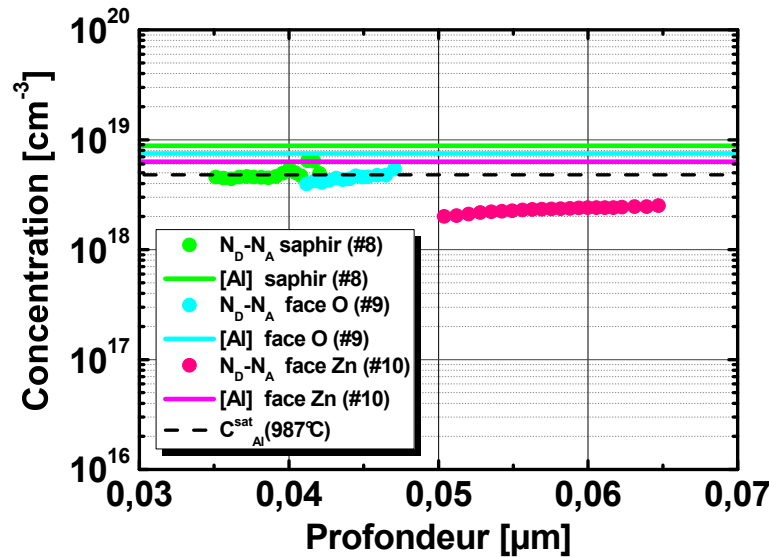


FIGURE 5.19 – Concentration de dopant  $N_D - N_A$  (ronds) et concentration d'aluminium (lignes) mesurées sur des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur substrats saphir (vert), ZnO face O (cyan) et ZnO face Zn (magenta). Concentration à saturation théorique d'aluminium à la température de croissance des échantillons (pointillés gris)  $C_{Al}^{Sat} \sim 4,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [338].

Suite à ce premier essai, où nous avons visé une concentration d'aluminium de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , nous avons ensuite procédé à un second essai équivalent, mais en visant cette fois-ci une concentration d'aluminium de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Malheureusement, nous avons uniquement augmenté le flux de gaz précurseur d'aluminium, sans augmenter la température de croissance. Or d'après l'essai précédent, nous pouvons voir que nous avons déjà dépassé le

seuil de solubilité de l'aluminium en site zinc à cette température donnée. Donc d'une part, nous n'aurions pas pu augmenter quantité la maximale de donneurs  $Al_{Zn}$  et donc la concentration de dopants  $N_D - N_A$ . D'autre part, en raison sans doute de cette température de croissance trop réduite, les couches épitaxiées dans ces conditions ont donné des échantillons de mauvaise qualité cristalline, de couleur blanche et avec une rugosité très importante, et sur lesquels nous n'avons jamais réussi à réaliser de contacts Schottky. Nous avons cependant obtenu des concentrations d'aluminium de l'ordre de  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à partir des mesures SIMS, ce qui est cohérent avec le flux de gaz précurseur de l'aluminium utilisé (fig. 5.20).

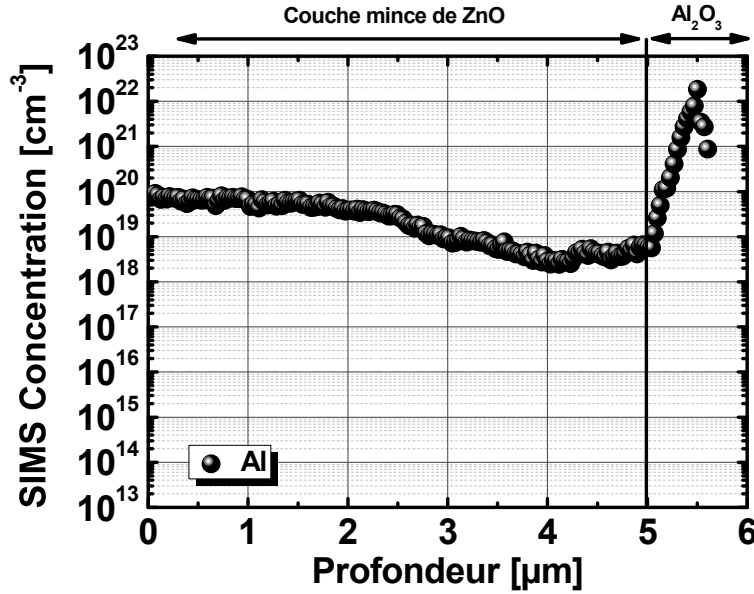


FIGURE 5.20 – Profil de concentration d'aluminium sur un échantillon de ZnO épitaxiée par MOVPE sur substrat saphir, et dopé intentionnellement de type  $n$  avec de l'aluminium (Al) à une concentration de l'ordre  $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

## 5.6 Mesures de photoluminescence

En complément des mesures  $C(V)$  et SIMS que nous venons de voir, nous avons également réalisé des mesures de photoluminescence (PL), sur des échantillons présentant une concentration d'aluminium variable et que nous avons étudiés dans ce chapitre (fig. 5.21). Les mesures ont été réalisées à une température de 10K, en utilisant d'un laser argon doublé à  $244 \text{ nm}$  et un spectromètre couplé avec une caméra CCD.



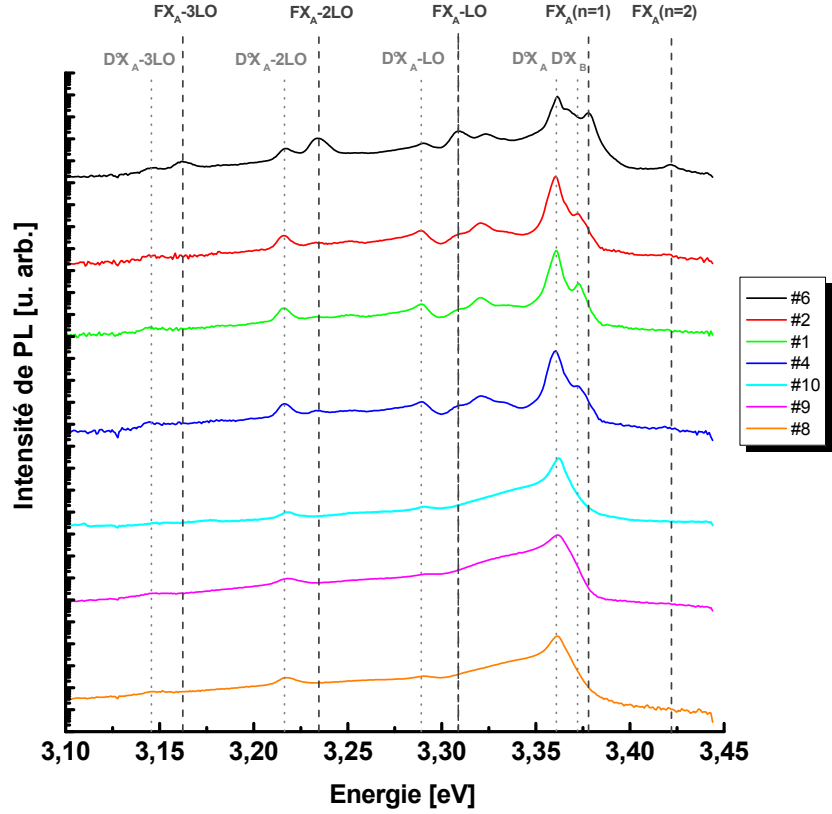


FIGURE 5.21 – Spectres de photoluminescence (PL) réalisés à une température de 4K sur des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE, sur des substrats saphir ou sur homo substrat ZnO

Échantillon	Nature	Al [ $cm^{-3}$ ]*	Recombinaisons observées en photoluminescence							
			D°X	D°X-LO	D°X-2LO	D°X-3LO	FX	FX-LO	FX-2LO	FX-3LO
#6	ZnO/ZnO	$1 \times 10^{15}$	X	X	X	X	X	X	X	X
#2	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$6 \times 10^{15}$	X	X	X	X		X	X	
#1	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7 \times 10^{15}$	X	X	X	X		X	X	
#4	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3 \times 10^{16}$	X	X	X	X		X	X	
#10	ZnO :Al/ZnO	$7 \times 10^{18}$	X	X	X	X				
#9	ZnO :Al/ZnO	$8 \times 10^{18}$	X	X	X	X				
#8	ZnO :Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$9 \times 10^{18}$	X	X	X	X				

TABLE 5.4 – Recombinaisons excitoniques identifiées sur des spectres de photoluminescence réalisés à 10K sur des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE (fig. 5.21), en fonction de la concentration d'aluminium mesurée par SIMS. \*Concentration d'aluminium mesurée en SIMS à une profondeur d'environ 200 nm qui correspond à l'ordre de grandeur de la profondeur analysée en photoluminescence.

On peut rappeler que la luminescence des échantillons de ZnO monocristallins est dominée par une émission bord de bande entre 3.0 et 3.4 eV. Les raies que l'on peut identifier dans cette région proviennent principalement de recombinaisons excitoniques (exciton liée à un



donneur  $D^\circ X$ , exciton lié à un accepteur  $A^\circ X$ , exciton libre  $FX$ ) suivies par des répliques phonons longitudinales optiques (LO) séparées entre elles de  $72 \text{ meV}$  [118].

A partir des mesures de PL réalisées sur l'ensemble des échantillons de ZnO listés dans le tableau 5.4, nous avons identifié principalement une recombinaison excitonique liée à un donneur ( $D^\circ X$ ), connu d'après la littérature comme étant l'aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$  (raie  $I_6$ ) [118], et deux recombinaisons excitoniques libres ( $FX$ ) ainsi que les répliques phonons (LO) associées (tab. 5.5).

Recombinaison	Énergie	
	Mesurée	Littérature
$D^\circ X_A (I_6)$	3.361	3.360
$D^\circ X_B (I_0)$	3.372	3.372
$D^\circ X_A - LO$	3.289	3.288
$D^\circ X_A - 2LO$	3.216	3.216
$D^\circ X_A - 3LO$	3.146	3.144
$FX_A(n = 1)$	3.378	3.377
$FX_A(n = 2)$	3.421	3.421
$FX_A - LO$	3.306	3.305
$FX_A - 2LO$	3.234	3.233
$FX_A - 3LO$	3.162	3.161

TABLE 5.5 – Énergies des recombinaisons excitoniques identifiées sur les spectres de photoluminescence (fig. 5.21) réalisées à 10K sur des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE (tab. 5.4) et valeurs extraites de la littérature[2, 118].

On peut voir sur la figure 5.21 que seules les recombinaisons excitoniques liées au donneur aluminium ( $D^\circ X_A$  et  $D^\circ X_B$ ) ainsi que les répliques phonons associées ( $D^\circ X - LO$ ,  $D^\circ X - 2LO$  et  $D^\circ X - 3LO$ ) sont présentes sur l'ensemble des échantillons analysés, même pour de faibles concentrations en aluminium de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (échantillon #6).

Par contre, on peut observer sur les spectres de PL que les recombinaisons associées aux répliques phonons des excitons libres ( $FX - LO$ ,  $FX - 2LO$  et  $FX - 3LO$ ) ne sont plus visibles sur les échantillons les échantillons #8, #9 et #10 dopés intentionnellement avec de l'aluminium ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Ces répliques phonons de l'exciton libre sont d'ailleurs rarement observées sur couches minces de ZnO épitaxiées sur substrat saphir [54, 57, 339], sans doute en raison du phénomène de diffusion de l'aluminium que nous venons de voir dans ce chapitre.

Pour une couche plus épaisse et réalisée à une température volontairement réduite, on observe dans notre cas des répliques phonons de l'exciton libre en raison de la quantité limitée d'aluminium. Les raies excitoniques libres  $FX_A(n = 1)$  et  $FX_A(n = 2)$  ne sont d'ailleurs visibles que sur l'échantillon le moins dopé (#6).

La variation de concentration d'aluminium est clairement visible sur les spectres de PL : la recombinaison excitonique liée à l'aluminium domine l'émission du bord de bande de tous les spectres, cependant son intensité relative par rapport aux recombinaisons excitoniques libres varie fortement en fonction de la concentration en aluminium dans les échantillons. Ainsi, quand la concentration en aluminium est importante, de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , les recombinaisons excitoniques libres ne sont pas visibles. Ces recombinaisons excitoniques libres ne sont en fait visibles que pour les échantillons non intentionnellement dopés, où la concentration en aluminium est faible (environ  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Dès que la concentration en aluminium

augmente un peu, les recombinaisons purement excitoniques libres ne sont plus visibles, par contre les répliques phonons des recombinaisons excitoniques libres restent visibles jusqu'à des concentrations en aluminium de l'ordre de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , en lien avec une très bonne qualité cristalline des échantillons.

Ces mesures de photoluminescence sont donc cohérentes avec nos analyses précédentes et nous indiquent que l'aluminium est bien présent sous forme de donneur  $Al_{Zn}$  dans le ZnO.

## 5.7 Bilan sur le dopage de type $n$ des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE

Dans ce chapitre nous avons étudié à la fois le dopage résiduel et le dopage intentionnel de type  $n$  des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE sur substrats saphir et sur homo-substrat ZnO. Dans le cadre de l'étude du dopage résiduel, nous avons vu que la concentration de dopants  $N_D - N_A$ , obtenue par mesure  $C(V)$ , est liée à la diffusion des impuretés provenant du substrat.

Pour les couches minces de ZnO épitaxiées sur saphir, nous avons démontré que l'aluminium (Al) diffuse depuis le saphir vers la couche de ZnO selon une loi de Fick liée à la diffusion de l'aluminium dans le ZnO en substitution du zinc. Nous avons ainsi obtenu des résultats en accord avec la littérature concernant le seuil de solubilité et le coefficient de diffusion de l'aluminium en site zinc en fonction de la température de croissance. Nous avons également mis en évidence le rôle de cette diffusion de l'aluminium (Al) ainsi que du silicium (Si), provenant sans doute des étapes de polissage du substrat, sur le profil de concentration de dopants  $N_D - N_A$  et donc sur le dopage résiduel de type  $n$  [340]. En effet, à fort dopage, la concentration en aluminium  $Al_{Zn}$  coïncide avec le profil de dopants mesurée par  $C(V)$ , alors que lorsque le silicium se trouve en concentration supérieure à celui de l'aluminium, ce dernier semble être à l'origine du dopage résiduel de type  $n$  des échantillons. Le silicium semble donc ici avoir un comportement de type donneur.

Ainsi, en réalisant des couches minces d'épaisseur relativement importante (plusieurs  $\mu m$ ) et à température volontairement réduite ( $880^\circ C$ ), nous avons obtenu des échantillons de ZnO avec une concentration de dopants  $N_D - N_A$ , en surface de l'échantillon, de l'ordre de  $10^{16} cm^{-3}$ .

Concernant les couches minces épitaxiées sur homo-substrat ZnO, nous avons également mis en évidence la diffusion des impuretés aluminium (Al) et lithium (Li) depuis le substrat, qui proviennent du procédé de synthèse hydrothermale du ZnO massif, ainsi que du silicium provenant ici aussi sans doute des étapes de polissage du substrat ZnO. De la même manière que pour les couches hétéro-épitaxiées sur saphir, en limitant la température de croissance ( $860^\circ C$ ) et en réalisant des couches relativement épaisses (plusieurs  $\mu m$ ) nous avons également limité la diffusion de ces impuretés. Nous avons ainsi obtenu des échantillons dont la concentration de dopants mesurée par  $C(V)$  est environ dix fois inférieure aux valeurs du substrat et de l'ordre  $10^{16} cm^{-3}$ . Ce dopage résiduel semble ici aussi limité par la concentration en silicium de l'échantillon qui semble donc être une impureté de type donneur dans le ZnO.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons réussi à doper in-situ les couches minces de ZnO de manière intentionnelle en utilisant l'impureté aluminium. Les résultats obtenus sont en accord avec les analyses préliminaires concernant le dopage résiduel des couche épitaxiées sur saphir et mettent en avant un dopage lié à l'aluminium en site zinc  $Al_{Zn}$  confirmées par des mesures de photoluminescences.

Les échantillons réalisés à une température de croissance de l'ordre de  $990^\circ C$  présentent une concentration de dopants  $N_D - N_A$ , mesurée par  $C(V)$ , de l'ordre de  $5 \times 10^{18} cm^{-3}$  égale au seuil de solubilité de l'aluminium en site zinc à cette température. En augmentant cette température, on peut d'ailleurs espérer pouvoir obtenir des concentrations de dopants encore supérieures.

Il faut également noter, d'après les analyses SIMS réalisées sur l'ensemble des échantillons

de ce chapitre, que les éléments hydrogène (H) et carbone (C) présentent des profils de concentration constants (dans les couches et dans les substrats de ZnO) et supérieurs à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ces éléments, présents dans le vide résiduel de l'enceinte dans laquelle les mesures SIMS sont réalisées, mais aussi dans les gaz organométalliques utilisés en croissance MOVPE (sec. 5.1), ont un effet encore sujet à controverses sur les propriétés électriques du ZnO.

Le carbone qui est un élément amphotère, comme le silicium, dans le ZnO (groupe IV) est parfois attribué dans la littérature à la présence de défauts de type donneur à environ 300 *meV* du bas de la bande de conduction [137] ou parfois à des défauts de type accepteur à 60 *meV* du haut de la bande de valence [128, 129].

De la même manière, l'hydrogène est parfois décrit comme étant à l'origine d'un niveau donneur à 35 - 50 *meV* du bas de la bande de conduction, ou encore à l'origine de la passivation d'accepteurs comme les lacunes de zinc  $V_{Zn}$ , le lithium en site zinc  $Li_{Zn}$  ou encore l'azote en site oxygène  $N_O$  [119, 135, 136]. On peut d'ailleurs souligner le fait que dans ce chapitre nous n'avons pas considéré le rôle éventuel de la compensation  $N_A$  sur le dopage résiduel des échantillons de ZnO, mais nous avons cependant réussi à l'évaluer sur échantillon autour de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur de compensation, inférieure à celle des échantillons hydrothermaux de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , explique sans doute la mobilité plus importantes des porteurs dans la couche épitaxiée mise en évidence par des analyses MEMSA et dont nous avons discuté au début de ce chapitre [335].



# Chapitre 6

## Conclusions & Perspectives

Ce travail de thèse s'est déroulé en collaboration étroite entre le CEA-Léti et l'Institut Néel, dans le cadre d'un programme de ressourcement Carnot intitulé « Nouvelle sources pour l'éclairage à l'état solide », qui a pour but de développer de nouvelles technologies d'éclairage à bas de diodes électroluminescentes (LED). Dans ce contexte, le CEA-Léti étudie entre autre la possibilité de réaliser des LED à base d'oxyde de zinc (ZnO), matériau très prometteur pour ces applications mais qui reste entravé par les possibilités d'obtenir un dopage de type  $p$  de ce matériau.

Nous avons abordé dans ce manuscrit, quatre problématiques principales qui sont : le développement d'outils expérimentaux et de modèles théoriques pour permettre de comprendre et de maîtriser les propriétés électriques du ZnO, le dopage résiduel de type  $n$  des échantillons massif, les essais de dopage de type  $p$ , ainsi que le dopage intentionnel de type  $n$  des couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE.

Grâce au travail préliminaire destiné à contrôler la nature des contacts, ohmique et Schottky, ainsi que le rôle des surfaces, nous avons réussi à mettre en œuvre différents outils complémentaire de caractérisation afin d'obtenir des informations détaillées et de manière reproductible sur les mécanismes de dopage dans le ZnO. A partir de l'ensemble de nos résultats et d'une étude fouillée de la littérature nous avons ainsi clarifié les mécanismes et l'origine du dopage résiduel de type  $n$  du ZnO. Nous avons ainsi démontré que la conductivité de type  $n$  des échantillons hydrothermaux non recuit est dominée par une niveau profond ou « deep » à environ 250  $meV$  du bas de la bande de conduction et que celle des échantillons hydrothermaux recuits à haute température ainsi que celle des échantillons CVT est dominée par un niveau peu profond ou « shallow » avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 25  $meV$ . Nous avons également pu mettre en évidence la coexistence de ces deux niveaux, les conditions de recuits conduisant à l'activation thermique du niveaux le moins profond ainsi que la nature précise du niveau le plus profond. A partir de toutes ces informations, nous avons développé un modèle approfondi pour décrire à la fois l'évolution en température de la concentration et de la mobilité des porteurs. Ce modèle tient compte de la présence de plusieurs niveaux d'impuretés près de la bande de conduction mais aussi de leurs rôles sur les mécanismes de conduction, notamment en fonction de leur type (accepteur ou donneur). En guise de synthèse, nous avons récapitulé dans le tableau 6.1 les informations principales concernant le dopage résiduel de type  $n$  du ZnO et que déterminées dans le cadre de ce manuscrit.

<i>Échantillon</i>	$N_D$ $cm^{-3}$	$E_D^d$ $meV$	$N_A$ $cm^{-3}$	$N_D - N_A$ $cm^{-3}$	$N_D/N_A$	$\rho$ $\Omega.cm$
<i>Hydrothermal non recuit</i>	$\sim 10^{17}$	250/25	$\sim 10^{17}$	$\sim 10^{17}$	$\gtrsim 5$	$> 1000$
<i>Hydrothermal recuit</i>	$\sim 10^{17}$	250/25	$\sim 10^{17}$	$\sim 10^{17}$	$\lesssim 5$	$< 1$
<i>CVT</i>	$\sim 10^{16}$	250/25	$\sim 10^{16}$	$\sim 10^{16}$	$\lesssim 5$	$> 10$
<i>Couche mince MOVPE</i>	$\sim 10^{16}$	25	$\sim 10^{16}$	$\sim 10^{16}$	$\lesssim 5$	-
<i>Couche mince MBE</i>	-	-	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{14}$	-	-

TABLE 6.1 – Ordres de grandeurs des principales caractéristiques électriques obtenus sur des échantillons de ZnO non intentionnellement dopés

Cette compréhension du dopage résiduel de type  $n$ , de la nature des contacts et du rôle des surfaces, nous a permis ensuite d'une part de contrôler le dopage intentionnel de type  $n$  de couches minces de ZnO épitaxiées par MOVPE, et d'autre part d'expliquer nos difficultés d'obtention d'un dopage de type  $p$  du ZnO au travers de différents essais par implantation ionique d'azote et par diffusion d'arsenic en phase gazeuse. En effet, malgré l'incorporation en quantité importante de dopant azote et arsenic dans le ZnO, et la présence dans certain cas de recombinaisons donneurs-accepteurs observées par photoluminescence, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence un dopage de type  $p$  de nos échantillons. Les substrats hydrothermaux sur lesquels nous avons réalisé nos essais de dopage  $p$ , ont, malgré une concentration de porteurs libres relativement faible à température ambiante dans le cas des échantillons non recuits, une concentration de dopants  $N_D - N_A$  très élevée. Ces échantillons hydrothermaux, même lorsqu'ils sont très résistifs, ne sont donc pas adaptés aux essais de dopage de type  $p$ , en raison d'un dopage résiduel de type  $n$  trop important. Cependant, des résultats récents de dopage résiduel très faible, de l'ordre de  $10^{14} cm^{-3}$  sur des couches minces de ZnO épitaxiées par MBE [209], semblent très prometteurs tant sur la maîtrise du dopage résiduel de type  $n$  que de l'obtention d'un dopage de type  $p$  sur ces échantillons.

On peut également imaginer que d'autres stratégies de dopage que celles discutées dans ce manuscrit, puissent permettre à terme de réussir à doper le ZnO de manière efficace. Le co-dopage par exemple, permet d'améliorer la solubilité et la stabilité des dopants [66, 208, 341–350] et donc d'augmenter la concentration d'accepteurs actifs. Associé à l'utilisation d'échantillons dont le dopage résiduel de type  $n$  est faible et contrôlé, on peut espérer avoir une quantité d'accepteurs suffisante pour obtenir du ZnO de type  $p$  compatible avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent. D'après les résultats récents de la littérature, il semble également que le dopage de l'alliage ZnMgO [350, 351] soit très prometteur et plus accessible que celui du ZnO, en raison d'une configuration différentes des dopants et notamment celui de l'azote [352]. Ainsi, le dopage de type  $p$  de l'alliage ZnMgO permet de réaliser un dispositif électroluminescent sans avoir nécessairement de ZnO de type  $p$  [353] et constitue donc une alternative très prometteuse.

# Annexe A

## Conductivité électrique et loi d'Ohm

### Sommaire

<b>A.1 Généralités</b>	<b>211</b>
<b>A.2 Mouvement dans un champ électrique</b>	<b>212</b>
<b>A.3 Mouvement dans un champ Magnétique</b>	<b>214</b>

### A.1 Généralités

On définit un courant électrique par le déplacement de porteurs de charges libres (électrons ou trous) sous l'action d'une force. Dans un semiconducteur, les électrons de la bande de conduction, ainsi que les trous de la bande de valence sont appelés porteurs libres car ils permettent la circulation d'un courant électrique.

On appelle la conductivité électrique l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique représente également l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m<sup>2</sup> de section et se mesure en [ $S.m^{-1}$ ]. Suivant les matériaux cette grandeur peut être très différente. Elle est très grande pour les métaux ( $>10^6 S.m^{-1}$ ) et très faible pour les isolants ( $<10^{-10} S.m^{-1}$ ).

Le courant électrique résulte du déplacement des porteurs de charges (électrons et trous) sous l'action d'une force électrique et/ou magnétique d'origine externe. On parle alors de courant dit de conduction.

Si le champ électrique (magnétique) externe est faible, le comportement des porteurs obéit à la loi d'Ohm qui sera détaillée plus bas. Si le champ électrique (magnétique) externe est intense, la loi d'Ohm n'est alors plus satisfaite. En l'absence de force extérieure, les porteurs libres sont animés d'un mouvement brownien avec une vitesse  $V_{thermique}$  dû à l'agitation thermique.

$$\frac{1}{2}m^*.v_{thermique}^2 = \frac{3}{2}k.T \quad (A.1)$$

soit,

$$v_{thermique} = \sqrt{\frac{3k.T}{m^*}} \quad (A.2)$$



On considère ici, les électrons de valence comme des électrons libres, sans interactions entre eux et sans interaction avec le réseau cristallin. La force exercée sur une particule de charge quelconque  $q$  par un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$  est,

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{électrique}} + \vec{F}_{\text{magnétique}} = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{A.3})$$

La quantité de mouvement d'un électron libre est reliée au vecteur d'onde par la relation.

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v} = \hbar \cdot \vec{k} \quad (\text{A.4})$$

La vitesse de groupe d'un électron est définie par,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \quad (\text{A.5})$$

D'après la seconde loi de Newton donnant la relation fondamentale de la dynamique :

$$\boxed{\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})} \quad (\text{A.6})$$

## A.2 Mouvement dans un champ électrique

Si on considère un électron d'énergie  $\varepsilon$  et de vecteur d'onde  $k$  dans un champ électrique  $\vec{E}$ , au bout d'un temps  $dt$ , l'énergie de l'électron sera devenue  $\varepsilon + d\varepsilon$  et du vecteur d'onde  $k + dk$ . Appliquer un champ électrique constant à un gaz d'électrons libres revient dans l'espace réciproque à déplacer la sphère de Fermi de  $dk$  dans le sens de la propagation. La relation fondamentale de la dynamique nous donne ici (eq. A.6),

$$\hbar \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = q \cdot \vec{E} \quad (\text{A.7})$$

En intégrant la relation précédente pour un champ magnétique  $\vec{B} = \vec{0}$ ,

$$\vec{k} = \frac{q \cdot t}{\hbar} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.8})$$

Soit une vitesse instantanée du porteur de charge  $q$  en présence d'un champ électrique  $\vec{E}$ ,

$$\boxed{\vec{v}_i(t) = \frac{q \cdot t}{m^*} \cdot \vec{E}} \quad (\text{A.9})$$

Avec  $m^*$  la masse effective de la particule considérée. La vitesse moyenne durant le temps  $\tau_c$  entre deux collisions est alors donnée par,

$$\vec{v}_m = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} \vec{v}_i(t) \cdot dt = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} \frac{q \cdot t}{m^*} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\tau_c} \cdot \frac{q}{m^*} \cdot \vec{E} \cdot \frac{\tau_c^2}{2} \quad (\text{A.10})$$

Soit,

$$\vec{v}_m = \frac{q_e \cdot \tau_c}{2 \cdot m^*} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.11})$$

Avec  $\tau = \frac{\tau_e}{2}$  le temps de relaxation, on obtient l'expression de la vitesse dite de dérive, d'entraînement ou de drift :

$$\boxed{\vec{v}_m = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \cdot \vec{E} = \mu \cdot \vec{E}} \quad (\text{A.12})$$

S'il y a  $n$  porteurs de charge  $q$  par unité de volume et à partir de la relation A.4, la densité de courant de conduction est alors :

$$\vec{J}_c = n \cdot q \cdot \vec{v} = \frac{n \cdot q^2 \cdot \tau}{m^*} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.13})$$

La conductivité électrique est définie par :

$$\boxed{\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}} \quad (\text{A.14})$$

D'où l'expression de la conductivité,

$$\sigma = \frac{n \cdot q^2 \cdot \tau}{m^*} = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{A.15})$$

Et de la résistivité,

$$\rho = \frac{m^*}{n \cdot q^2 \cdot \tau} = \frac{1}{n \cdot q \cdot \mu} \quad (\text{A.16})$$

Avec  $\mu$  la mobilité du porteur :

$$\mu_n = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{A.17})$$

On en déduit la mobilité  $\mu_n$  des électrons de masse effective  $m_e^*$  et de charge  $-q_e$  et la mobilité  $\mu_p$  des trous de masse effective  $m_h^*$  et de charge  $+q_e$  :

$$\mu_n = -\frac{q_e \cdot \tau}{m_e^*} \quad \text{et} \quad \mu_p = +\frac{q_e \cdot \tau}{m_h^*} \quad (\text{A.18})$$

En considérant une conduction par les électrons et par les trous, on obtient une densité de courant de conduction de la forme :

$$\vec{J}_c = \vec{J}_n + \vec{J}_p = \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{A.19})$$

Avec,

$$\sigma = n \cdot q_e \cdot \mu_n + p \cdot q_e \cdot \mu_p \quad (\text{A.20})$$

Pour un semiconducteur intrinsèque, où  $n = p = n_i$ , on a alors,

$$\sigma_i = n_i \cdot q_e \cdot (\mu_n + \mu_p) \quad (\text{A.21})$$

En raison de la nature des fonctions d'onde des électrons (anti-liantes) et des trous (liantes), le temps de relaxation des électrons est beaucoup plus grand que celui des trous. La mobilité des électrons est donc souvent beaucoup plus importante que celle des trous. De la même manière, la mobilité augmente beaucoup lorsque l'on baisse la température, puisque que le temps entre deux collisions augmente également.

La relation A.14 est en fait l'équivalent de la loi d'Ohm d'un point de vue microscopique. En effet en intégrant cette relation sur un barreau de semiconducteur homogène de longueur  $L$  et de section  $S$  avec :

$$\vec{E} = \frac{\vec{U}}{L} \quad I = J.S \quad R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{S}$$

On retrouve la loi d'Ohm macroscopique,

$$U = R.I \quad (\text{A.22})$$

De la même manière à partir de l'énergie acquise par un électron entre deux chocs, on peut retrouver l'expression de la loi de Joule macroscopique :

$$\Delta E = \int_0^{\tau_c} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_0^{\tau_c} F.v_i(t).dt \quad (\text{A.23})$$

$$\Delta E = - \int_0^{\tau_c} q_e \cdot \vec{E} \cdot \frac{q_e \cdot t}{m_e^*} \cdot \vec{E} \cdot dt = \frac{q_e^2 \cdot E^2}{m_e^*} \cdot \frac{\tau_c^2}{2} \quad (\text{A.24})$$

Ainsi la puissance dissipée par le matériau lors des chocs est :

$$\Delta P = \frac{\Delta E}{\tau_c} = \frac{q_e^2 \cdot E^2}{m_e^*} \cdot \tau$$

Soit par unité de volume,

$$P = n \cdot \Delta P = n \cdot \frac{q_e^2 \cdot \tau}{m_e^*} \cdot E^2 = n \cdot q_e \cdot \mu \cdot E^2 = \sigma \cdot E^2 = \rho \cdot J^2$$

En intégrant sur un barreau de semiconducteur homogène de longueur  $L$  et de section  $S$  avec :

$$P_{thermique} = P.S.L \quad I = J.S \quad R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{S}$$

On retrouve ainsi la loi de Joule, qui représente l'énergie que cède l'électron libre au réseau lors des chocs et dissipée sous forme thermique :

$$P_{thermique} = R.I^2$$

### A.3 Mouvement dans un champ Magnétique

D'après la relation A.3, et en introduisant un terme de frottement visqueux modélisant le frottement des porteurs sur le réseau,

$$\vec{F}_{frottement} = -m^* \cdot \frac{\vec{v}}{\tau} \quad (\text{A.25})$$

On obtient une équation du mouvement d'une particule de charge  $q$  et de masse effective  $m^*$  dans un champ électromagnétique de la forme :

$$q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) - m^* \frac{\vec{v}}{\tau} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (\text{A.26})$$

Soit,

$$q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = m^* \left( \frac{\hbar}{m^*} \frac{d}{dt} + \frac{\hbar}{m^* \tau} \right) \vec{k} \quad (\text{A.27})$$

D'où,

$$q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \hbar \vec{k} = \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) m^* \vec{v} \quad (\text{A.28})$$

Soit l'expression du champ électrique :

$$\vec{E} = \frac{m^*}{q} \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} - \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{A.29})$$

En se plaçant en régime permanent avec  $\frac{d}{dt} \vec{v} = \vec{0}$ , on obtient :

$$\vec{E} = \frac{m^*}{q\tau} \vec{v} - \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{A.30})$$

Soit pour un champ magnétique uniforme  $\vec{B} = (0; 0; B_z)$  :

$$\frac{m^*}{q\tau} \vec{v} = \frac{m^*}{q\tau} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.31})$$

On obtient les équations du mouvement suivantes :

$$\frac{m^*}{q\tau} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_y B_z \\ -v_x B_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.32})$$

Soit l'expression du vecteur vitesse :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \begin{pmatrix} E_x + v_y B_z \\ E_y - v_x B_z \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +\frac{q \cdot \tau}{m^*} E_x + \omega_c \tau v_y \\ +\frac{q \cdot \tau}{m^*} E_y - \omega_c \tau v_x \\ \frac{q \cdot \tau}{m^*} E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.33})$$

Avec  $\omega_c$ , la fréquence cyclotron, représentant la vitesse angulaire qu'acquiert une particule de charge  $q$  plongée dans un champ magnétique :

$$\omega_c = \frac{q \cdot B_z}{m^*} \quad (\text{A.34})$$

En introduisant dans l'équation A.30,

$$\vec{v} = \frac{\vec{J}}{n \cdot q} \quad (\text{A.35})$$

On obtient pour des particules de densité  $n$  et de charge  $q$ ,

$$\vec{E} = \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} \cdot \vec{J} - \frac{1}{n \cdot q} \vec{J} \wedge \vec{B} = \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} \cdot \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} - \frac{1}{n \cdot q} \cdot \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.36})$$

Soit,

$$\vec{E} = \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} \cdot \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} - \frac{1}{n \cdot q} \cdot \begin{pmatrix} J_y \cdot B_z \\ -J_x \cdot B_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.37})$$

A partir de la loi d'Ohm définie dans l'équation A.14,

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma} = \rho \cdot \vec{J} = \begin{vmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{zx} & \rho_{zy} & \rho_{zz} \end{vmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} \cdot J_x + \rho_{xy} \cdot J_y + \rho_{xz} \cdot J_z \\ \rho_{yx} \cdot J_x + \rho_{yy} \cdot J_y + \rho_{yz} \cdot J_z \\ \rho_{zx} \cdot J_x + \rho_{zy} \cdot J_y + \rho_{zz} \cdot J_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

On en déduit l'expression du tenseur de résistivité :

$$\rho = \begin{vmatrix} \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} & -\frac{B_z}{n \cdot q} & 0 \\ +\frac{B_z}{n \cdot q} & \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m^*}{n \cdot \tau \cdot q^2} \end{vmatrix} \quad (\text{A.39})$$

En posant  $\rho_0 = \frac{m^*}{n \cdot q^2 \cdot \tau} = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{n \cdot q \cdot \mu}$ , on obtient,

$$\rho = \begin{vmatrix} \rho_0 & -\mu \cdot \rho_0 \cdot B_z & 0 \\ +\mu \cdot \rho_0 \cdot B_z & \rho_0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_0 \end{vmatrix} \quad (\text{A.40})$$

A partir de la matrice inverse du tenseur de résistivité on obtient l'expression du tenseur de conductivité :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} & +\frac{\rho_{yx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} & 0 \\ -\frac{\rho_{yx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} & \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2}{\rho_{xx}^3 + \rho_{yx}^2 \cdot \rho_{xx}} \end{vmatrix} \quad (\text{A.41})$$

Soit,

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{\rho_0}{\rho_0^2 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2} & +\frac{\mu \cdot \rho_0 \cdot B_z}{\rho_0^2 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ -\frac{\mu \cdot \rho_0 \cdot B_z}{\rho_0^2 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{\rho_0}{\rho_0^2 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\rho_0^2 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2}{\rho_0^3 + \rho_0^2 \cdot \mu^2 \cdot B_z^2} = \frac{1}{\rho_0} \end{vmatrix} \quad (\text{A.42})$$

Et donc,

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{n \cdot q \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & +\frac{n \cdot q \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ -\frac{n \cdot q \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{n \cdot q \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 = n \cdot q \cdot \mu \end{vmatrix} \quad (\text{A.43})$$

Et donc en posant  $\sigma_{xx} = \sigma_{\parallel}$  et  $\sigma_{xy} = \sigma_{\perp}$ ,

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{\parallel} & +\sigma_{\perp} & 0 \\ -\sigma_{\perp} & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{vmatrix} \quad (\text{A.44})$$

Le tenseur de conductivité  $\sigma_n$  dans le cas d'une conduction par les électrons et  $\sigma_p$  dans le cas d'une conduction par les trous est alors :

$$\sigma_n = \begin{vmatrix} \sigma_{n\parallel} & -\sigma_{n\perp} & 0 \\ +\sigma_{n\perp} & \sigma_{n\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{n0} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_p = \begin{vmatrix} \sigma_{p\parallel} & +\sigma_{p\perp} & 0 \\ -\sigma_{p\perp} & \sigma_{p\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{p0} \end{vmatrix} \quad (\text{A.45})$$

– Pour un champ magnétique  $\vec{B}$  quelconque, on a pour  $n$  électrons par unité de volume,

$$\begin{cases} \sigma_{n\parallel} = \frac{n \cdot q_e \cdot \mu_n}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} = \frac{\sigma_{n0}}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} \\ \sigma_{n\perp} = \frac{n \cdot q_e \cdot \mu_n^2 \cdot B_z}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} = \frac{\sigma_{n0} \cdot \mu_n \cdot B_z}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \mu_n = -\frac{q_e \cdot \tau}{m_e^*} \quad \text{et} \quad \sigma_{n0} = -n \cdot q_e \cdot \mu_n \quad (\text{A.46})$$

Et pour une densité  $p$  de trous,

$$\begin{cases} \sigma_{p\parallel} = \frac{p \cdot q_e \cdot \mu_p}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} = \frac{\sigma_{p0}}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} \\ \sigma_{p\perp} = \frac{p \cdot q_e \cdot \mu_p^2 \cdot B_z}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} = \frac{\sigma_{p0} \cdot \mu_p \cdot B_z}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \mu_p = +\frac{q_e \cdot \tau}{m_h^*} \quad \text{et} \quad \sigma_{p0} = +p \cdot q_e \cdot \mu_p \quad (\text{A.47})$$

– Pour un champ magnétique  $\vec{B} = \vec{0}$ , on a alors :

$$\begin{cases} \sigma_{n\parallel} = n \cdot q_e \cdot \mu_n = \sigma_{n0} \\ \sigma_{n\perp} = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \sigma_{p\parallel} = p \cdot q_e \cdot \mu_p = \sigma_{p0} \\ \sigma_{p\perp} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.48})$$

– Pour un champ magnétique faible, avec  $\mu \cdot B_z \ll 1$ , on a :

$$\begin{cases} \sigma_{n\parallel} = n \cdot q_e \cdot \mu_n = \sigma_{n0} \\ \sigma_{n\perp} = n \cdot q_e \cdot \mu_n^2 \cdot B_z = \sigma_{n0} \cdot \mu_n \cdot B_z \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \sigma_{p\parallel} = p \cdot q_e \cdot \mu_p = \sigma_{p0} \\ \sigma_{p\perp} = p \cdot q_e \cdot \mu_p^2 \cdot B_z = \sigma_{p0} \cdot \mu_p \cdot B_z \end{cases} \quad (\text{A.49})$$

– Pour un champ magnétique fort, avec  $\mu \cdot B_z \gg 1$ , on a :

$$\begin{cases} \sigma_{n\parallel} = \frac{n \cdot q_e}{\mu_n \cdot B_z^2} \\ \sigma_{n\perp} = \frac{n \cdot q_e}{B_z} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \sigma_{p\parallel} = \frac{p \cdot q_e}{\mu_p \cdot B_z^2} \\ \sigma_{p\perp} = \frac{p \cdot q_e}{B_z} \end{cases} \quad (\text{A.50})$$



# Annexe B

## Conductivité et coefficient de Hall

### Sommaire

<b>B.1</b>	<b>Semiconducteur de type <math>n</math></b>	<b>219</b>
<b>B.2</b>	<b>Semiconducteur de type <math>p</math></b>	<b>220</b>
<b>B.3</b>	<b>Semiconducteur intrinsèque ou complètement compensé</b>	<b>221</b>
<b>B.4</b>	<b>Conduction mixte</b>	<b>221</b>
<b>B.5</b>	<b>Conduction multicouches</b>	<b>222</b>

### B.1 Semiconducteur de type $n$

Dans le cas d'une conduction par les électrons, représenté par l'indice  $n$ , on a,

$$\vec{J}_{nx} = \sigma_n \cdot \vec{E}_x = (\sigma_{n\parallel} \cdot \vec{E}_x - \sigma_{n\perp} \cdot \vec{E}_y) \quad (\text{B.1})$$

Et comme le courant ne peut circuler librement suivant  $\vec{y}$ ,

$$\vec{J}_{ny} = \sigma_n \cdot \vec{E}_y = (\sigma_{n\perp} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{n\parallel} \cdot \vec{E}_y) = 0$$

Soit,

$$\vec{E}_x = -\frac{\sigma_{n\parallel}}{\sigma_{n\perp}} \cdot \vec{E}_y \quad (\text{B.2})$$

D'où,

$$\vec{J}_{nx} = (-\sigma_{n\parallel} \cdot (\frac{\sigma_{n\parallel}}{\sigma_{n\perp}} \cdot \vec{E}_y) - \sigma_{n\perp} \cdot \vec{E}_y) \quad (\text{B.3})$$

On en déduit la valeur du coefficient de Hall

$$R_{Hall} = \frac{E_y}{J_{nx} \cdot B_z} = -\frac{1}{B_z} \cdot \frac{\sigma_{n\perp}}{\sigma_{n\parallel}^2 + \sigma_{n\perp}^2} \quad (\text{B.4})$$

A partir de l'expression du tenseur de conductivité,

$$\sigma_n = \begin{vmatrix} \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ -\frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 = n \cdot q_e \cdot \mu \end{vmatrix}$$



On obtient,

$$R_{Hall} = -\frac{1}{B_z} \cdot \frac{\frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2}}{\left(\frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2}\right)^2 + \left(\frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2}\right)^2}$$

Soit,

$$\boxed{R_{Hall} = -\frac{1}{n \cdot q_e} = \frac{\mu_n}{\sigma_n} < 0} \quad (B.5)$$

Et en tenant compte du facteur de Hall :

$$R_{Hall} = -\frac{r_n}{n \cdot q} \quad (B.6)$$

Et donc une mobilité des électrons de la forme,

$$\boxed{\mu_n = R_{Hall} \cdot \sigma_n} \quad (B.7)$$

## B.2 Semiconducteur de type $p$

Dans le cas d'une conduction par les trous, représenté par l'indice  $p$ , on a,

$$\vec{J}_{px} = \sigma_p \cdot \vec{E}_x = (\sigma_{p\parallel} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{p\perp} \cdot \vec{E}_y) \quad (B.8)$$

De même que précédemment, le courant ne peut circuler librement suivant  $\vec{y}$ , on a donc,

$$\vec{J}_{py} = \sigma_p \cdot \vec{E}_y = (-\sigma_{p\perp} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{p\parallel} \cdot \vec{E}_y) = 0$$

Soit,

$$\vec{E}_x = \frac{\sigma_{p\parallel}}{\sigma_{p\perp}} \cdot \vec{E}_y \quad (B.9)$$

D'où,

$$\vec{J}_{px} = (\sigma_{p\parallel} \cdot \left(\frac{\sigma_{p\parallel}}{\sigma_{p\perp}} \cdot \vec{E}_y\right) + \sigma_{p\perp} \cdot \vec{E}_y) \quad (B.10)$$

On en déduit la valeur du coefficient de Hall

$$\boxed{R_{Hall} = \frac{E_y}{J_{px} \cdot B_z} = +\frac{1}{B_z} \cdot \frac{\sigma_{p\perp}}{\sigma_{p\parallel}^2 + \sigma_{p\perp}^2}} \quad (B.11)$$

Soit,

$$\boxed{R_{Hall} = +\frac{1}{p \cdot q_e} = +\frac{\mu_p}{\sigma_p} > 0} \quad (B.12)$$

Et en tenant compte du facteur de Hall,

$$R_{Hall} = +\frac{r_p}{p \cdot q} \quad (B.13)$$

Et la mobilité des trous,

$$\boxed{\mu_p = R_{Hall} \cdot \sigma_p} \quad (B.14)$$

### B.3 Semiconducteur intrinsèque ou complètement compensé

Dans le cas d'un semiconducteur parfaitement compensé, on a  $n = p = n_i$ , on obtient alors l'expression du coefficient de Hall, toujours à champs  $\vec{B} = \vec{0}$ ,

$$\boxed{R_{Hall} = \frac{1}{n_i \cdot q_e} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}} \quad (B.15)$$

Et en tenant compte du facteur de Hall,

$$R_{Hall} = \frac{r_i}{n_i \cdot q_e} \cdot \frac{\mu_p^2 - \mu_n^2}{(\mu_p + \mu_n)^2} \quad (B.16)$$

### B.4 Conduction mixte

D'après l'expression du tenseur de conductivité de l'équation A.43 et A.44,

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & + \frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ - \frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 = n \cdot q_e \cdot \mu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{\parallel} & +\sigma_{\perp} & 0 \\ -\sigma_{\perp} & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{vmatrix} \quad (B.17)$$

On peut exprimer pour un système conduisant par plusieurs canaux, notées  $i$ , (substrat, couches, surface,...) la densité de courant traversant le système par

Si les deux types de porteurs, électrons et trous, contribuent à la fois au courant de conduction il faut alors considérer la contribution de chacun des porteurs :

$$\vec{J}_{pnx} = \vec{J}_{nx} + \vec{J}_{px} = \sigma_n \cdot \vec{E}_x + \sigma_p \cdot \vec{E}_x = (\sigma_{n\parallel} \cdot \vec{E}_x - \sigma_{n\perp} \cdot \vec{E}_y) + (\sigma_{p\parallel} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{p\perp} \cdot \vec{E}_y) \quad (B.18)$$

Donc,

$$\vec{J}_{pnx} = (\sigma_{n\parallel} + \sigma_{p\parallel}) \cdot \vec{E}_x + (\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp}) \cdot \vec{E}_y \quad (B.19)$$

On a aussi,

$$\vec{J}_{pny} = \sigma_n \cdot \vec{E}_y + \sigma_p \cdot \vec{E}_y = (\sigma_{n\perp} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{n\parallel} \cdot \vec{E}_y) + (-\sigma_{p\perp} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{p\parallel} \cdot \vec{E}_y) = 0 \quad (B.20)$$

Soit,

$$\vec{E}_x = \left( \frac{\sigma_{n\parallel} + \sigma_{p\parallel}}{\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp}} \right) \cdot \vec{E}_y = 0 \quad (B.21)$$

D'où,

$$\vec{J}_{pnx} = (\sigma_{n\parallel} + \sigma_{p\parallel}) \cdot \left( \frac{\sigma_{n\parallel} + \sigma_{p\parallel}}{\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp}} \right) \cdot \vec{E}_y + (\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp}) \vec{E}_y \quad (\text{B.22})$$

On en déduit la valeur du coefficient de Hall

$$R_{Hall} = \frac{E_y}{J_{pnx} \cdot B_z} = + \frac{1}{B_z} \cdot \frac{\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp}}{(\sigma_{n\parallel} + \sigma_{p\parallel})^2 + (\sigma_{p\perp} - \sigma_{n\perp})^2} \quad (\text{B.23})$$

Soit,

$$R_{Hall} = + \frac{1}{B_z} \cdot \frac{\frac{p \cdot q_e \cdot \mu_p^2 \cdot B_z}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} - \frac{n \cdot q_e \cdot \mu_n^2 \cdot B_z}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2}}{\left( \frac{n \cdot q_e \cdot \mu_n}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} + \frac{p \cdot q_e \cdot \mu_p}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} \right)^2 + \left( \frac{p \cdot q_e \cdot \mu_p^2 \cdot B_z}{1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2} - \frac{n \cdot q_e \cdot \mu_n^2 \cdot B_z}{1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2} \right)^2}$$

ou encore,

$$R_{Hall} = \frac{1}{q_e} \cdot \frac{\left[ (1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2) \cdot p \cdot \mu_p^2 - (1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2) \cdot n \cdot \mu_n^2 \right] \cdot (1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2) \cdot (1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2)}{\left[ (1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2) \cdot n \cdot \mu_n + (1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2) \cdot p \cdot \mu_p \right]^2 + \left[ (1 + \mu_n^2 \cdot B_z^2) \cdot p \cdot \mu_p^2 \cdot B_z - (1 + \mu_p^2 \cdot B_z^2) \cdot n \cdot \mu_n^2 \cdot B_z \right]^2}$$

Soit, dans le cas particulier d'un champ magnétique faible, tel que  $\mu \cdot B_z \ll 1$ , on obtient :

$$R_{Hall} = \frac{1}{q_e} \cdot \frac{p \cdot \mu_p^2 - n \cdot \mu_n^2}{(p \cdot \mu_p + n \cdot \mu_n)^2} = \frac{\mu}{\sigma} \quad (\text{B.24})$$

Et en tenant compte du facteur de Hall,

$$R_{Hall} = \frac{1}{q_e} \cdot \frac{r_p \cdot p \cdot \mu_p^2 - r_n \cdot n \cdot \mu_n^2}{(p \cdot \mu_p + n \cdot \mu_n)^2} \quad (\text{B.25})$$

On peut noter ici que la distinction entre le type  $n$  et le type  $p$ , suivant le point de vue utilisé :

- Du point de vu du nombre de porteurs de charges libres, le matériau est considéré de type  $n$ , si  $n > p$  et inversement.
- Du point de vue de la conductivité, on a un conductivité de type  $n$ , si  $n \cdot \mu_n > p \cdot \mu_p$
- Du point de vue de la constante de Hall, on a une constante de Hall de type  $n$ , si  $n \cdot \mu_n^2 > p \cdot \mu_p^2$

## B.5 Conduction multicouches

D'après l'expression du tenseur de conductivité de l'équation A.43 et A.44,

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & + \frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ - \frac{n \cdot q_e \cdot \mu^2 \cdot B_z}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & \frac{n \cdot q_e \cdot \mu}{1 + \mu^2 \cdot B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 = n \cdot q_e \cdot \mu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{\parallel} & +\sigma_{\perp} & 0 \\ -\sigma_{\perp} & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{vmatrix} \quad (\text{B.26})$$

On peut exprimer pour un système conduisant par plusieurs canaux, notées  $i$ , (substrat, couche, surface,...) la densité de courant traversant le système par :

$$J_x = \sum_i \sigma_{i\parallel} \cdot E_x + \sum_i \sigma_{i\perp} \cdot E_y \quad (\text{B.27})$$

Et,

$$J_y = -\sum_i \sigma_{i\perp} \cdot E_x + \sum_i \sigma_{i\parallel} \cdot E_y = 0 \quad (\text{B.28})$$

On en déduit l'expression de la constante de Hall dans le cas d'une conduction mixte par plusieurs couche,

$$R_{Hall} = \frac{E_y}{J_x \cdot B_z} = \frac{1}{B_z} \cdot \frac{\sum_i \sigma_{i\perp}}{\left(\sum_i \sigma_{i\parallel}\right)^2 + \left(\sum_i \sigma_{i\perp}\right)^2} \quad (\text{B.29})$$

Soit,

$$R_{Hall} = -\frac{1}{B_z} \cdot \frac{\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i^2 \cdot B_z}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}}{\left(\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}\right)^2 + \left(\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i^2 \cdot B_z}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}\right)^2} \quad (\text{B.30})$$

Soit, dans le cas particulier d'un champ magnétique faible, tel que  $\mu \cdot B_z \ll 1$ ,

$$\boxed{R_{Hall} = -\frac{1}{q_e} \cdot \frac{\sum_i n_i \cdot \mu_i^2}{\left(\sum_i n_i \cdot \mu_i\right)^2}} \quad (\text{B.31})$$

On en déduit la densité de porteur associée,

$$\boxed{n = -\frac{1}{q_e \cdot R_{Hall}} = \frac{\left(\sum_i n_i \cdot \mu_i\right)^2}{\sum_i n_i \cdot \mu_i^2}} \quad (\text{B.32})$$

Ainsi que la conductivité associée,

$$\sigma = \frac{E_x}{J_x} = \frac{\left(\sum_i \sigma_{i\parallel}\right)^2 + \left(\sum_i \sigma_{i\perp}\right)^2}{\sum_i \sigma_{i\parallel}} \quad (\text{B.33})$$

Soit,

$$\sigma = \frac{\left(\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}\right)^2 + \left(\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i^2 \cdot B_z}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}\right)^2}{\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}} \quad (\text{B.34})$$

Soit, dans le cas particulier d'un champ magnétique faible, tel que  $\mu \cdot B_z \ll 1$ ,

$$\boxed{\sigma = \sum_i n_i \cdot q_e \cdot \mu_i} \quad (\text{B.35})$$

On en déduit alors l'expression de la mobilité,

$$\mu = \sigma \cdot R_{Hall} = \frac{\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i^2}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}}{\sum_i \frac{n_i \cdot q_e \cdot \mu_i}{1 + \mu_i^2 \cdot B_z^2}} \quad (\text{B.36})$$

Soit, dans le cas particulier d'un champ magnétique faible, tel que  $\mu \cdot B_z \ll 1$ ,

$$\boxed{R_{Hall} = \frac{\sum_i n_i \cdot \mu_i^2}{\sum_i n_i \cdot \mu_i}} \quad (\text{B.37})$$

Avec,  $\mu_i$ , la conductivité de la couche  $i$ .

Lors d'une mesure d'effet Hall, on a cependant accès qu'à une information sur la densité surfacique de porteur. On mesure en fait,

$$\sigma_{\square} = \sum_i \sigma_{\square i} = \sum_i n_{\square i} \cdot q_e \cdot \mu_i \quad (\text{B.38})$$

Et,

$$n_{\square} = \frac{\left( \sum_i n_{\square i} \cdot \mu_i \right)^2}{\sum_i n_{\square i} \cdot \mu_i^2}$$

Avec

$$n_{\square i} = n_i \cdot d_i \quad (\text{B.39})$$

Et,

$$\mu_{Hall} = \sigma_{\square} \cdot R_{\square Hall} \quad (\text{B.40})$$

L'indice  $\square$ , représente une grandeur surfacique ( $cm^{-2}$ ) en opposition aux grandeurs volumiques ( $cm^{-3}$ ). On peut donc écrire que la mobilité mesurée par effet Hall est de la forme,

$$\boxed{R_{Hall} = \frac{\sum_i n_{\square i} \cdot \mu_{Hi}^2}{\sum_i n_{\square i} \cdot \mu_{Hi}} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i \cdot \mu_{Hi}^2}{\sum_i n_i \cdot d_i \cdot \mu_{Hi}}} \quad (\text{B.41})$$

On en déduit la densité totale de porteurs  $n = \sum_i n_i$  pour une épaisseur totale  $d = \sum_i d_i$ ,

$$n = \sum_i \frac{n_i}{d_i} = \frac{n_{\square}}{d} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\left( \sum_i n_{\square i} \cdot \mu_i \right)^2}{\sum_i n_{\square i} \cdot \mu_i^2}$$

En prenant compte du facteur de Hall  $r_i$ , lié au temps de relaxation des porteurs,

$$n_{\square i} = r_i \cdot n_{\square Hi} = r_i \cdot n_i \cdot d_i \quad (\text{B.42})$$

On obtient de manière générale, une expression de la mobilité, mesurée par effet Hall, des porteurs dans le cas d'une conduction par plusieurs canaux du type :

$$R_{Hall} = \frac{\sum_i r_i \cdot n_i \cdot d_i \cdot \mu_{Hi}^2}{\sum_i r_i \cdot n_i \cdot d_i \cdot \mu_{Hi}} \quad (B.43)$$

Pour le cas particulier d'un système à deux couches, et avec un facteur de Hall,  $r_i = 1$ , on obtient,

$$R_{Hall} = \frac{n_1 \cdot d_1 \cdot \mu_{H1}^2 + n_2 \cdot d_2 \cdot \mu_{H2}^2}{n_1 \cdot d_1 \cdot \mu_{Hi} + n_2 \cdot d_2 \cdot \mu_{H2}} \quad (B.44)$$

Et,

$$n = \frac{1}{d} \cdot \frac{(n_1 \cdot d_1 \cdot \mu_{Hi} + n_2 \cdot d_2 \cdot \mu_{H2})^2}{n_1 \cdot d_1 \cdot \mu_{H1}^2 + n_2 \cdot d_2 \cdot \mu_{H2}^2}$$

Avec,

$$d = d_1 + d_2$$



# Annexe C

## Solutions des équations de neutralité de degré 4

### C.1 Cas de trois niveaux donneurs

On peut obtenir une solution analytique dans le cas d'une équation de degré 4, ou équation quartique, obtenue dans le cas d'un modèle à 3 donneurs. Dans ce cas, l'équation de neutralité s'écrit alors :

$$n + N_A = \frac{N_{D_1}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_1}}} + \frac{N_{D_2}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_2}}} + \frac{N_{D_3}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_3}}} \quad (\text{C.1})$$

avec  $N_{D_1} + N_{D_2} + N_{D_3} > N_A$ . L'équation précédente peut écrire sous la forme :

$$a \times n^4 + b \times n^3 + c \times n^2 + d \times n + e = 0 \quad (\text{C.2})$$

avec,

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = \phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{D_3} + N_A \\ c = \phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_1}\phi_{D_3} + \phi_{D_2}\phi_{D_3} + N_A(\phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{D_3}) - N_{D_1}\phi_{D_1} - N_{D_2}\phi_{D_2} - N_{D_3}\phi_{D_3} \\ d = \phi_{D_1}\phi_{D_2}\phi_{D_3} + N_A(\phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_1}\phi_{D_3} + \phi_{D_2}\phi_{D_3}) - N_{D_1}(\phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_1}\phi_{D_3}) \\ \quad - N_{D_2}(\phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_2}\phi_{D_3}) - N_{D_3}(\phi_{D_1}\phi_{D_3} + \phi_{D_2}\phi_{D_3}) \\ e = \phi_{D_1}\phi_{D_2}\phi_{D_3}(N_A - N_{D_1} - N_{D_2} - N_{D_3}) \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Il est possible, via la méthode de Ferrari par exemple, de résoudre de manière analytique l'équation quartique C.2. On commence par effectuer le changement de variable,  $X = n + \frac{b}{4a}$ , permettant de supprimer le terme de degré 3. On obtient ainsi l'équation suivante, appelé équation de Ferrari :

$$X^4 + AX^2 + BX + C = 0 \quad (\text{C.4})$$

avec,



$$\begin{cases} A = -\frac{3}{8}\left(\frac{b}{a}\right)^2 + \frac{c}{a} \\ B = \left(\frac{b}{2a}\right)^3 - \frac{bc}{2a^2} + \frac{d}{a} \\ C = -3\left(\frac{b}{4a}\right)^4 + \frac{cb^2}{16a^3} - \frac{bd}{4a^2} + \frac{e}{a} \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Cette équation C.4, peut être résolue, en recherchant tout d'abord les racines d'une équation du 3<sup>ème</sup> degré, dite équation résolvante :

$$a' \times z^3 + b' \times z^2 + c' \times z - d' = 0 \quad (\text{C.6})$$

avec,

$$\begin{cases} a' = 1 \\ b' = 2A \\ c' = A^2 - 4C \\ d' = -B^2 \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

De la même manière que pour l'équation 2.92, on cherche, par la méthode Cardan par exemple, une des racines  $z_1$  de l'équation cubique C.6,

$$z_1 = 2\sqrt{-\frac{p'}{3}} \cos\left(\frac{\arccos\left(\frac{3q'}{2p'\sqrt{-\frac{3}{p'}}}\right)}{3}\right) - \frac{b}{3a} \quad (\text{C.8})$$

avec,

$$\begin{cases} p' = \frac{c'}{a'} - \frac{b'^2}{3a'^2} \\ q' = \frac{2b'^3}{27a'^3} + \frac{d'}{a'} - \frac{b'c'}{3a'^2} \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Toujours à partir de la méthode de Ferrari, on obtient alors les racines  $X$  de l'équation de Ferrari C.4.

$$\begin{cases} X_1 = \frac{1}{2}\left(-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}\right) \\ X_2 = \frac{1}{2}\left(-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}\right) \\ X_3 = \frac{1}{2}\left(+\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\gamma}\right) \\ X_4 = \frac{1}{2}\left(+\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\gamma}\right) \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

avec,

$$\begin{cases} \alpha = \sqrt{z_1} \\ \beta = \frac{1}{2}\left(z_1 + A - \frac{B}{\sqrt{z_1}}\right) \\ \gamma = \frac{1}{2}\left(z_1 + A + \frac{B}{\sqrt{z_1}}\right) \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

Enfin, à partir du changement de variable  $X = n + \frac{b}{4a}$ , on peut montrer qu'il existe une seule racine positive solution de l'équation quartique C.2 :

$$n_{3D} = X_3 - \frac{b}{4a} \quad (\text{C.12})$$

soit,

$$n = \frac{1}{2} \left( \alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\gamma} \right) \quad (\text{C.13})$$

Sur la figure C.1, est reportée la simulation de l'équation C.13 pour différentes valeurs de compensation  $N_A$ . Comme dans le cas précédent, avec deux niveaux donneurs, on peut remarquer que la compensation n'affecte que le régime d'ionisation du niveau le moins profond  $E_{D_1}$  et que l'ionisation de certains niveaux donneurs peut être masquée par la compensation des accepteurs  $N_A$  lorsque ceux-ci sont en concentration suffisante.

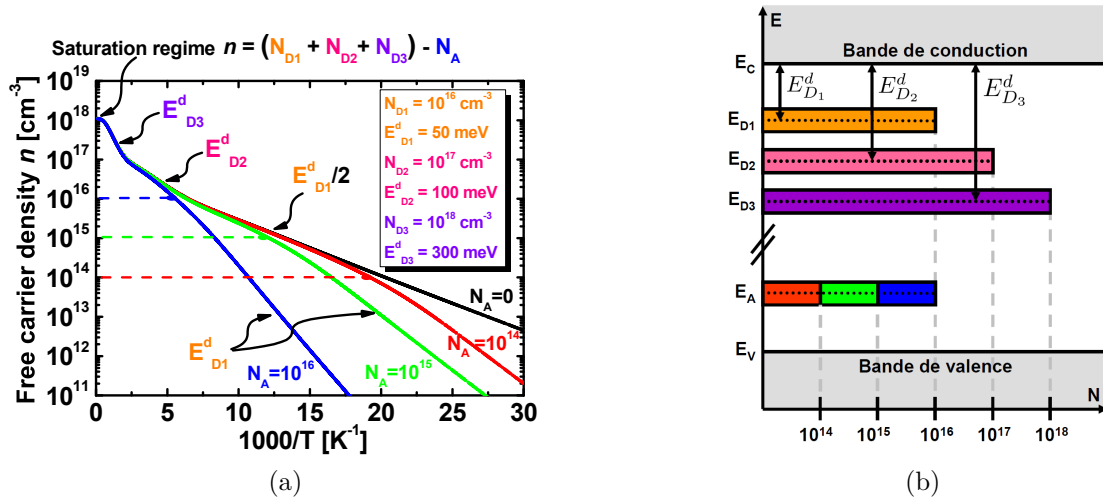


FIGURE C.1 – Simulation d'un modèle à 3 donneurs, avec  $N_{D_1} + N_{D_2} + N_{D_3} > N_A$ . (a) Évolution de la densité de porteur  $n$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] en fonction de  $1000/T$  [ $\text{K}^{-1}$ ], simulée à partir de l'équation C.13 avec 3 niveaux de type donneur de concentration  $N_{D_1} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{D_2} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_{D_3} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et d'énergie  $E_{D_1}^d = 50 \text{ meV}$ ,  $E_{D_2}^d = 100 \text{ meV}$  et  $E_{D_3}^d = 300 \text{ meV}$  pour différentes valeurs de compensation  $N_A$  [ $\text{cm}^{-3}$ ]. (b) Schémas représentant l'énergie et la concentration en [ $\text{cm}^{-3}$ ] des niveaux utilisés dans l'équation de neutralité.

## C.2 Cas de deux niveaux donneurs et d'un niveau accepteur proche de la bande de conduction

Si l'on rajoute un niveau donneur au modèle décrit dans la section 2.4.1.4, l'équation de neutralité 2.103 devient :

$$n + N_A + \frac{N_{AC}}{1 + \frac{\phi_{DA}^d}{n}} = \frac{N_{D_1}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_1}^d}} + \frac{N_{D_2}}{1 + \frac{n}{\phi_{D_2}^d}} \quad (\text{C.14})$$

Cette équation est une équation de degré 4 qui peut se mettre sous la forme :

$$a \times n^4 + b \times n^3 + c \times n^2 + d \times n + e = 0 \quad (\text{C.15})$$

avec,

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = \phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{DA}^d + N_A + N_{DA} \\ c = \phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_1}\phi_{DA}^d + \phi_{D_2}\phi_{DA}^d + N_A(\phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{DA}^d) \\ \quad + N_{DA}(\phi_{D_1} + \phi_{D_2}) - N_{D_1}\phi_{D_1} - N_{D_2}\phi_{D_2} \\ d = \phi_{D_1}\phi_{D_2}\phi_{DA}^d + N_A(\phi_{D_1}\phi_{D_2} + \phi_{D_1}\phi_{DA}^d + \phi_{D_2}\phi_{DA}^d) \\ \quad + N_{DA}\phi_{D_1}\phi_{D_2} - N_{D_1}\phi_{D_1}(\phi_{D_2} + \phi_{DA}^d) - N_{D_2}\phi_{D_2}(\phi_{D_1} + \phi_{DA}^d) \\ e = \phi_{D_1}\phi_{D_2}\phi_{DA}^d(N_A - N_{D_1} - N_{D_2}) \end{cases} \quad (C.16)$$

De la même manière que précédemment, en utilisant la méthode de Ferrari on peut montrer qu'il existe une seule racine positive et réelle de la forme :

$$n = \frac{1}{2} \left( \alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\gamma} \right) \quad (C.17)$$

### C.3 Cas d'un niveau donneur et de deux niveaux accepteurs proches de la bande de conduction

Un dernier cas traité ici, et qui possède également une solution analytique, est celui correspondant à 1 niveau donneur associé à 2 niveau accepteurs proches du bas de la bande de conduction. L'équation de neutralité s'écrit alors :

$$n + N_A + \frac{N_{DA_1}}{1 + \frac{\phi_{DA_1}^d}{n}} + \frac{N_{DA_2}}{1 + \frac{\phi_{DA_2}^d}{n}} = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{\phi_D}} \quad (C.18)$$

avec  $N_D > N_A$ . Ici aussi on a une équation de degré 4 qui peut se mettre sous la forme :

$$a \times n^4 + b \times n^3 + c \times n^2 + d \times n + e = 0 \quad (C.19)$$

avec,

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = \phi_D + \phi_{DA_1}^d + \phi_{DA_2}^d + N_A + N_{DA_1} + N_{DA_2} \\ c = \phi_{DA_2}^d\phi_D + \phi_{DA_1}^d\phi_D + \phi_{DA_1}^d\phi_{DA_2}^d + N_A(\phi_D + \phi_{DA_1}^d + \phi_{DA_2}^d) \\ \quad + N_{DA_1}(\phi_D + \phi_{DA_2}^d) + N_{DA_2}(\phi_D + \phi_{DA_1}^d) - N_D\phi_D \\ d = \phi_{DA_1}^d\phi_{DA_2}^d\phi_D + N_A(\phi_{DA_2}^d\phi_D + \phi_{DA_1}^d\phi_D + \phi_{DA_2}^d\phi_{DA_1}^d) \\ \quad + N_{DA_1}\phi_D\phi_{DA_2}^d + N_{DA_2}\phi_D\phi_{DA_1}^d - N_D\phi_D(\phi_{DA_2}^d - \phi_{DA_1}^d) \\ e = (N_A - N_D)\phi_{DA_1}^d\phi_{DA_2}^d\phi_D \end{cases} \quad (C.20)$$

Toujours à l'aide de la méthode de Ferrari qui permet de trouver les racines d'une équation quartique, on peut montrer qu'il existe une seule racine positive et réelle,

$$n = \frac{1}{2} \left( \alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\gamma} \right) \quad (C.21)$$

# Bibliographie

- [1] C. G. Van de WALLE et J. NEUGEBAUER. « [Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions](#) ». *Nature* 423.6940 (juin 2003), p. 626–628 (cf. p. 15, 42, 44).
- [2] U OZGUR, Y. ALIVOV, C LIU, A TEKE, M. RESHCHIKOV, S DOGAN, V AVRUTIN, S. CHO et H MORKOC. « [A comprehensive review of ZnO materials and devices](#) ». *Journal of Applied Physics* 98.4 (août 2005), p. 041301 (cf. p. 15, 22–23, 26, 181, 204).
- [3] C. JAGADISH et S. J. PEARTON. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications*. Elsevier, 2006 (cf. p. 15, 23, 43).
- [4] M. W. ALLEN, P. MILLER, R. J. REEVES et S. M. DURBIN. « [Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 90.6 (fév. 2007), p. 062104–3 (cf. p. 15).
- [5] X. YANG, C. XU et N. C. GILES. « [Intrinsic electron mobilities in CdSe, CdS, ZnO, and ZnS and their use in analysis of temperature-dependent Hall measurements](#) ». *Journal of Applied Physics* 104.7 (2008), p. 073727 (cf. p. 15, 72–73, 75, 124).
- [6] X. YANG et N. C. GILES. « [Hall effect analysis of bulk ZnO comparing different crystal growth techniques](#) ». *Journal of Applied Physics* 105.6 (2009), p. 063709 (cf. p. 15, 124, 147).
- [7] C. J. HUMPHREYS. « [Solid-State Lighting](#) ». *MRS Bulletin* 33.04 (2008), p. 459–470 (cf. p. 21).
- [8] Y.-S. CHOI, J.-W. KANG, D.-K. HWANG et S.-J. PARK. « [Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes](#) ». English. *IEEE Transactions on Electron Devices* 57.1 (jan. 2010), p. 26–41 (cf. p. 22).
- [9] C. KLINGSHIRN, J. FALLERT, H. ZHOU, J. SARTOR, C. THIELE, F. MAIER-FLAIG, D. SCHNEIDER et H. KALT. « [65 years of ZnO research - old and very recent results](#) ». *physica status solidi (b)* 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27).
- [10] C. KLINGSHIRN. « [ZnO: From basics towards applications](#) ». *physica status solidi (b)* 244.9 (sept. 2007), p. 3027–3073 (cf. p. 22–23).
- [11] H. MORKOÇ et Ü. ÖZGÜR. *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH, mar. 2009 (cf. p. 23, 155).
- [12] A. DAL CORSO, M. POSTERNAK, R. RESTA et A. BALDERESCHI. « [Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO](#) ». *Physical Review B* 50.15 (oct. 1994), p. 10715–10721 (cf. p. 23).

- [13] C. MORHAIN, T. BRETAGNON, P. LEFEBVRE, X. TANG, P. VALVIN, T. GUILLET, B. GIL, T. TALIERCIO, M. TEISSEIRE-DONINELLI, B. VINTER et C. DEPARIS. « [Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn<sub>0.78</sub>Mg<sub>0.22</sub>O quantum wells](#) ». *Physical Review B* 72.24 (déc. 2005), p. 241305 (cf. p. 24).
- [14] C. WÖLL. « [The chemistry and physics of zinc oxide surfaces](#) ». *Progress in Surface Science* 82.2–3 (2007), p. 55–120 (cf. p. 24).
- [15] A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. « [Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor](#) ». *Reports on Progress in Physics* 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110–111).
- [16] K. MAEDA, M. SATO, I. NIIKURA et T. FUKUDA. « [Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (avr. 2005), S49–S54 (cf. p. 25, 102).
- [17] D. EHRENTAUT, H. SATO, Y. KAGAMITANI, H. SATO, A. YOSHIKAWA et T. FUKUDA. « [Solvothetmal growth of ZnO](#) ». *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 52.4 (déc. 2006), p. 280–335 (cf. p. 25, 102–103).
- [18] L. DEM'YANETS et V. LYUTIN. « [Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages](#) ». *Journal of Crystal Growth* 310.5 (mar. 2008), p. 993–999 (cf. p. 25, 102).
- [19] D. EHRENTAUT, K. MAEDA, M. KANO, K. FUJII et T. FUKUDA. « [Next-generation hydrothermal ZnO crystals](#) ». *Journal of Crystal Growth* 320.1 (avr. 2011), p. 18–22 (cf. p. 25, 102).
- [20] J. NAUSE et B. NEMETH. « [Pressurized melt growth of ZnO boules](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (avr. 2005), S45–S48 (cf. p. 25).
- [21] D. KLIMM, S. GANSCHOW, D. SCHULZ et R. FORNARI. « [The growth of ZnO crystals from the melt](#) ». *Journal of Crystal Growth* 310.12 (juin 2008), p. 3009–3013 (cf. p. 25).
- [22] K. JACOBS, D. SCHULZ, D. KLIMM et S. GANSCHOW. « [Melt growth of ZnO bulk crystals in Ir crucibles](#) ». *Solid State Sciences* 12.3 (mar. 2010), p. 307–310 (cf. p. 25).
- [23] J.-M. NTEP, M. BARBÉ, G. COHEN-SOLAL, F. BAILLY, A. LUSSON et R. TRIBOULET. « [ZnO growth by chemically assisted sublimation](#) ». *Journal of Crystal Growth* 184–185.0 (fév. 1998), p. 1026–1030 (cf. p. 25, 103).
- [24] J. M. NTEP, S. SAID HASSANI, A. LUSSON, A. TROMSON-CARLI, D. BALLUTAUD, G. DIDIER et R. TRIBOULET. « [ZnO growth by chemical vapour transport](#) ». *Journal of Crystal Growth* 207.1-2 (nov. 1999), p. 30–34 (cf. p. 25, 103).
- [25] R. TRIBOULET, J. N'TEP, M. BARBE, P. LEMASSON, I. MORA-SERÓ et V. MUNOZ. « [Some fundamentals of the vapor and solution growth of ZnSe and ZnO](#) ». *Journal of Crystal Growth* 198–199, Part 2.0 (mar. 1999), p. 968–974 (cf. p. 25, 103).
- [26] M. MIKAMI, T. ETO, J. WANG, Y. MASA et M. ISSHIKI. « [Growth of zinc oxide by chemical vapor transport](#) ». *Journal of Crystal Growth* 276.3–4 (avr. 2005), p. 389–392 (cf. p. 25, 103, 105).
- [27] M. MIKAMI, T. SATO, J. WANG, Y. MASA et M. ISSHIKI. « [Improved reproducibility in zinc oxide single crystal growth using chemical vapor transport](#) ». *Journal of Crystal Growth* 286.2 (jan. 2006), p. 213–217 (cf. p. 25, 103).

- [28] M. MIKAMI, S.-H. HONG, T. SATO, S. ABE, J. WANG, K. MASUMOTO, Y. MASA et M. ISSHIKI. « Growth of ZnO by chemical vapor transport using and Zn as a transport agent ». *Journal of Crystal Growth* 304.1 (juin 2007), p. 37–41 (cf. p. 25, 103).
- [29] S.-H. HONG, M. MIKAMI, K. MIMURA, M. UCHIKOSHI, A. YASUO, S. ABE, K. MASUMOTO et M. ISSHIKI. « Growth of high-quality ZnO single crystals by seeded CVT using the newly designed ampoule ». *Journal of Crystal Growth* 311.14 (juil. 2009), p. 3609–3612 (cf. p. 25, 103).
- [30] J.-L. SANTAILLER, C. AUDOIN, G. CHICHIGNOUD, R. OBRECHT, B. KAOUACHE, P. MAROTEL, D. PELENC, S. BROCHEN, J. MERLIN, I. BISOTTO, C. GRANIER, G. FEUILLET et F. LEVY. « Chemically assisted vapour transport for bulk ZnO crystal growth ». *Journal of Crystal Growth* 312.23 (nov. 2010), p. 3417–3424 (cf. p. 25, 102–103, 151).
- [31] P. F. CARCIA, R. S. MCLEAN, M. H. REILLY et G. NUNES. « Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 82.7 (fév. 2003), p. 1117–1119 (cf. p. 25).
- [32] K. H. KIM, K. C. PARK et D. Y. MA. « Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering ». *Journal of Applied Physics* 81.12 (1997), p. 7764 (cf. p. 25–26).
- [33] N. LEHRAKI, M. AIDA, S. ABED, N. ATTAF, A. ATTAF et M. POULAIN. « ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties ». *Current Applied Physics* 12.5 (sept. 2012), p. 1283–1287 (cf. p. 25).
- [34] G. GALLI et J. E. COKER. « Epitaxial ZnO on sapphire ». *Applied Physics Letters* 16.11 (juin 1970), p. 439–441 (cf. p. 25).
- [35] M. KASUGA et M. MOCHIZUKI. « Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition ». *Journal of Crystal Growth* 54.2 (août 1981), p. 185–194 (cf. p. 25).
- [36] S. K. TIKU, C. K. LAU et K. M. LAKIN. « Chemical vapor deposition of ZnO epitaxial films on sapphire ». *Applied Physics Letters* 36.4 (fév. 1980), p. 318–320 (cf. p. 25).
- [37] Y. CHEN, D. BAGNALL, Z. ZHU, T. SEKIUCHI, K.-t. PARK, K. HIRAGA, T. YAO, S. KOYAMA, M. SHEN et T. GOTO. « Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 181.1–2 (oct. 1997), p. 165–169 (cf. p. 25).
- [38] Y. CHEN, D. M. BAGNALL, H.-j. KOH, K.-t. PARK, K. HIRAGA, Z. ZHU et T. YAO. « Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization ». *Journal of Applied Physics* 84.7 (oct. 1998), p. 3912–3918 (cf. p. 25).
- [39] P. FONS, K. IWATA, S. NIKI, A. YAMADA et K. MATSUBARA. « Growth of high-quality epitaxial ZnO films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». *Journal of Crystal Growth* 201–202.0 (mai 1999), p. 627–632 (cf. p. 25).
- [40] Y. SEGAWA, A. OHTOMO, M. KAWASAKI, H. KOINUMA, Z. K. TANG, P. YU et G. K. L. WONG. « Growth of ZnO Thin Film by Laser MBE: Lasing of Exciton at Room Temperature ». en. *physica status solidi (b)* 202.2 (nov. 2001), p. 669–672 (cf. p. 25–26).

- [41] K. IWATA, H. TAMPO, A. YAMADA, P. FONS, K. MATSUBARA, K. SAKURAI, S. ISHIZUKA et S. NIKI. « [Growth of ZnO and device applications](#) ». *Applied Surface Science* 244.1–4 (mai 2005), p. 504–510 (cf. p. 25–26).
- [42] S. H. PARK, T. MINEGISHI, H. J. LEE, D. C. OH, H. J. KO, J. H. CHANG et T. YAO. « [Growth mechanism of ZnO low-temperature homoepitaxy](#) ». *Journal of Applied Physics* 110.5 (2011), p. 053520 (cf. p. 25–26).
- [43] B. JIN, S. BAE, S. LEE et S. IM. « [Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition](#) ». *Materials Science and Engineering : B* 71.1–3 (fév. 2000), p. 301–305 (cf. p. 25).
- [44] E. M Kaidashev, M. LORENZ, H. von WENCKSTERN, A. RAHM, H. C SEMMELHACK, K. H HAN, G. BENNDORF, C. BUNDESMANN, H. HOCHMUTH et M. GRUNDMANN. « [High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition](#) ». *Applied Physics Letters* 82.22 (juin 2003), p. 3901–3903 (cf. p. 25).
- [45] X. FAN, J. LIAN, Z. GUO et H. LU. « [Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si\(1 1 1\) substrates](#) ». *Applied Surface Science* 239.2 (jan. 2005), p. 176–181 (cf. p. 25).
- [46] B. LOUKYA, P. SOWJANYA, K. DILEEP, R. SHIPRA, S. KANURI, L. PANCHAKARLA et R. DATTA. « [Controlling structural quality of ZnO thin film on c-plane sapphire during pulsed laser deposition](#) ». *Journal of Crystal Growth* 329.1 (août 2011), p. 20–26 (cf. p. 25).
- [47] J. LIM, K. SHIN, H. WOO KIM et C. LEE. « [Photoluminescence Studies of ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy](#) ». *Journal of Luminescence* 109.3–4 (sept. 2004), p. 181–185 (cf. p. 25).
- [48] J. W. ELAM et S. M. GEORGE. « [Growth of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Films Using Atomic Layer Deposition Techniques](#) ». *Chem. Mater.* 15.4 (2003), p. 1020–1028 (cf. p. 25).
- [49] A. YAMADA, B. SANG et M. KONAGAI. « [Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides](#) ». *Applied Surface Science* 112.0 (mar. 1997), p. 216–222 (cf. p. 25).
- [50] N. TAKAHASHI, K. KAIYA, T. NAKAMURA, Y. MOMOSE et H. YAMAMOTO. « [Growth of ZnO on Sapphire \(0001\) by the Vapor Phase Epitaxy Using a Chloride Source](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 38.Part 2, No. 4B (avr. 1999), p. L454–L456 (cf. p. 25).
- [51] N. YOSHII, T. FUJII, R. MASUDA, S. HOSAKA, A. KAMISAWA, Y. KUMAGAI et A. KOUKITU. « [Growth of ZnO crystal on sapphire and nitridated sapphire substrates at 1000 °C by halide vapor phase epitaxy](#) ». *Materials Letters* 64.1 (jan. 2010), p. 25–27 (cf. p. 25–26).
- [52] K. OMICHI, N. TAKAHASHI, T. NAKAMURA, M. YOSHIOKA, S. OKAMOTO et H. YAMAMOTO. « [AP-HVPE growth of ZnO with room-temperature ultraviolet emission](#) ». *Journal of Materials Chemistry* 11.12 (2001), 3158–3160 (cf. p. 25).
- [53] Y. LIU, C. GORLA, S. LIANG, N. EMANETOGLU, Y. LU, H. SHEN et M. WRABACK. « [Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD](#) ». *Journal of Electronic Materials* 29.1 (2000), p. 69–74 (cf. p. 25).



- [54] K. OGATA, T. KAWANISHI, K. MAEJIMA, K. SAKURAI, S. FUJITA et S. FUJITA. « ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 237–239, Part 1.0 (avr. 2002), p. 553–557 (cf. p. 25, 204).
- [55] N. T. BINH, B.-P. ZHANG, C.-Y. LIU, K. WAKATSUKI, Y. SEGAWA, N. USAMI, Y. YAMADA, M. KAWASAKI et H. KOINUMA. « Structural and Optical Properties of ZnO Epitaxial Films Grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11-20) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition ». *Japanese Journal of Applied Physics* 43.7A (2004), p. 4110–4113 (cf. p. 25).
- [56] T. SMITH, H. MCLEAN, D. J. SMITH et R. DAVIS. « Homoepitaxial growth of (0 0 0 1) and (0 0 0 -1)oriented ZnO thin films via metalorganic vapor-phase epitaxy and their characterization ». *Journal of Crystal Growth* 265.3–4 (mai 2004), p. 390–398 (cf. p. 25–26).
- [57] I. ROBIN, P. MAROTEL, A. EL-SHAER, V. PETUKHOV, A. BAKIN, A. WAAG, M. LAFOSSAS, J. GARCIA, M. ROSINA, A. RIBEAUD, S. BROCHEN, P. FERRET et G. FEUILLET. « Compared optical properties of ZnO heteroepitaxial, homoepitaxial 2D layers and nanowires ». *Journal of Crystal Growth* 311.7 (mar. 2009), p. 2172–2175 (cf. p. 25–26, 204).
- [58] G. ZHU, S. GU, S. ZHU, S. HUANG, R. GU, J. YE et Y. ZHENG. « Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate ». *Journal of Crystal Growth* 349.1 (juin 2012), p. 6–11 (cf. p. 25).
- [59] D. EHRENTAUT, H. SATO, M. MIYAMOTO, T. FUKUDA, M. NIKL, K. MAEDA et I. NIIKURA. « Fabrication of homoepitaxial ZnO films by low-temperature liquid-phase epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 287.2 (jan. 2006), p. 367–371 (cf. p. 26).
- [60] A. HACHIGO, H. NAKAHATA, K. HIGAKI, S. FUJII et S.-i. SHIKATA. « Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 65.20 (1994), p. 2556 (cf. p. 26).
- [61] M. JOHNSON, S. FUJITA, W. ROWLAND, W. HUGHES, J. COOK et J. SCHETZINA. « MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates ». *Journal of Electronic Materials* 25.5 (1996), p. 855–862 (cf. p. 26).
- [62] W.-C. SHIH et M.-S. WU. « Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO<sub>2</sub> buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications ». *Journal of Crystal Growth* 137.3–4 (avr. 1994), p. 319–325 (cf. p. 26).
- [63] R. D VISPUTE, V. TALYANSKY, S. CHOOPUN, R. P SHARMA, T. VENKATESAN, M. HE, X. TANG, J. B HALPERN, M. G SPENCER, Y. X LI, L. G SALAMANCA-RIBA, A. A ILIADIS et K. A JONES. « Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices ». *Applied Physics Letters* 73.3 (juil. 1998), p. 348–350 (cf. p. 26).
- [64] A. OHTOMO, K. TAMURA, K. SAIKUSA, K. TAKAHASHI, T. MAKINO, Y. SEGAWA, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. « Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub>(0001) substrates ». *Applied Physics Letters* 75.17 (oct. 1999), p. 2635–2637 (cf. p. 26).



- [65] K. TAMURA, T. MAKINO, A. TSUKAZAKI, M. SUMIYA, S. FUKU, T. FURUMOCHI, M. LIPPMAA, C. H. CHIA, Y. SEGAWA, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. « Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates ». *Solid State Communications* 127.4 (juil. 2003), p. 265–269 (cf. p. 26).
- [66] A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKU, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. « Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO ». *Nature Materials* 4.1 (jan. 2005), p. 42–46 (cf. p. 26, 210).
- [67] U. OZGUR, D. HOFSTETTER et H. MORKOÇ. « ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects ». *Proceedings of the IEEE* 98.7 (2010), p. 1255–1268 (cf. p. 26, 43).
- [68] E. H. RHODERICK et R. H. WILLIAMS. *Metal-Semiconductor Contacts*. 2<sup>e</sup> éd. Oxford University Press, USA, sept. 1988 (cf. p. 34–35, 39, 41, 48).
- [69] J. BARDEEN. « Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact ». *Physical Review* 71.10 (mai 1947), p. 717–727 (cf. p. 40).
- [70] A. M COWLEY et S. M SZE. « Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems ». *Journal of Applied Physics* 36.10 (oct. 1965), p. 3212–3220 (cf. p. 40–41).
- [71] L. J. BRILLSON et Y. LU. « ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts ». *Journal of Applied Physics* 109.12 (juin 2011), p. 121301–121301–33 (cf. p. 41–42, 46, 107).
- [72] Y.-L. LI, E. F. SCHUBERT, J. W. GRAFF, A. OSINSKY et W. F. SCHAFF. « Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN ». *Applied Physics Letters* 76.19 (mai 2000), p. 2728–2730 (cf. p. 42).
- [73] H. L. SKRIVER et N. M. ROSENGAARD. « Surface energy and work function of elemental metals ». *Physical Review B* 46.11 (1992), p. 7157–7168 (cf. p. 43).
- [74] L. J. VAN DER PAUW. « A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape ». *Philips Res. Rep* 13.1 (1958) (cf. p. 44).
- [75] O. BIERWAGEN, T. IVE, C. G. Van de WALLE et J. S. SPECK. « Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw–Hall measurements ». *Applied Physics Letters* 93.24 (2008), p. 242108 (cf. p. 44, 55, 152).
- [76] O. BIERWAGEN, T. NAGATA, T. IVE, C. G. Van de WALLE et J. S. SPECK. « Dissipation-factor-based criterion for the validity of carrier-type identification by capacitance-voltage measurements ». *Applied Physics Letters* 94 (2009), p. 152110 (cf. p. 49).
- [77] D. C. LOOK. *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*. en. Wiley, juil. 1992 (cf. p. 53, 63, 68, 72–75, 77–78, 80, 84).
- [78] T. OHGAKI, N. OHASHI, S. SUGIMURA, H. RYOKEN, I. SAKAGUCHI, Y. ADACHI et H. HANEDA. « Positive Hall Coefficients Obtained from Contact Misplacement on Evident n-Type ZnO Films and Crystals ». *Journal of Materials Research* 23.09 (2008), p. 2293–2295 (cf. p. 55, 152).
- [79] L. J. van der PAUW. « A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape ». *Philips Technical Review* 20 (1958), 220–224 (cf. p. 55).

- [80] D. K. SCHRODER. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley et Sons, jan. 2006 (cf. p. 58).
- [81] D. S. PERLOFF. « [Four-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples](#) ». *Solid-State Electronics* 20.8 (août 1977), p. 681–687 (cf. p. 61).
- [82] J. PERNOT, W. ZAWADZKI, S. CONTRERAS, J. L. ROBERT, E. NEYRET et L. DI CIOCCIO. « [Electrical transport in n-type 4H silicon carbide](#) ». *Journal of Applied Physics* 90 (2001), p. 1869 (cf. p. 72–74, 76–78, 80).
- [83] M. LUNDSTROM. *Fundamentals of carrier transport*. Cambridge University Press, 2000 (cf. p. 72).
- [84] R. C. MILLER et W. A. NORDLAND. « [Absolute Signs of Second-Harmonic Generation Coefficients of Piezoelectric Crystals](#) ». *Physical Review B* 2.12 (déc. 1970), p. 4896–4902 (cf. p. 75).
- [85] F. BERNARDINI, V. FIORENTINI et D. VANDERBILT. « [Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides](#) ». *Physical Review B* 56.16 (oct. 1997), R10024–R10027 (cf. p. 75).
- [86] S. KARMAAN, R. HELBIG et R. A. STEIN. « [Piezoelectric properties and elastic constants of 4H and 6H SiC at temperatures 4–320 K](#) ». *Journal of Applied Physics* 66.8 (oct. 1989), p. 3922–3924 (cf. p. 75).
- [87] J.-L. FARVACQUE. « [Extension of the collision-time tensor to the case of inelastic scattering mechanisms: Application to GaAs and GaN](#) ». *Physical Review B* 62.4 (juil. 2000), p. 2536–2541 (cf. p. 76).
- [88] D. CHATTOPADHYAY et H. J. QUEISSER. « [Electron scattering by ionized impurities in semiconductors](#) ». *Reviews of Modern Physics* 53.4 (oct. 1981), p. 745–768 (cf. p. 77–78).
- [89] P. BLOOD et J. W. ORTON. *The electrical characterization of semiconductors : majority carriers and electron states*. en. Academic Press, 1992 (cf. p. 83).
- [90] P. BLOOD et J. W. ORTON. « [The electrical characterisation of semiconductors](#) ». *Reports on Progress in Physics* 41 (1978), p. 157 (cf. p. 85–86).
- [91] S. M. SZE. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, 1981 (cf. p. 87).
- [92] D. V. LANG. « [Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors](#) ». *Journal of Applied Physics* 45.7 (1974), p. 3023 (cf. p. 87, 89–90).
- [93] S. WEISS et R. KASSING. « [Deep Level Transient Fourier Spectroscopy \(DLTFS\)—A technique for the analysis of deep level properties](#) ». *Solid-State Electronics* 31.12 (déc. 1988), p. 1733–1742 (cf. p. 91).
- [94] D. PONS. « [Accurate determination of the free carrier capture kinetics of deep traps by space-charge methods](#) ». *Journal of Applied Physics* 55.10 (mai 1984), p. 3644–3657 (cf. p. 94).
- [95] G. I. ROBERTS. « [Capacitance Energy Level Spectroscopy of Deep-Lying Semiconductor Impurities Using Schottky Barriers](#) ». *Journal of Applied Physics* 41.4 (1970), p. 1767 (cf. p. 95).
- [96] G. VINCENT, D. BOIS et P. PINARD. « [Conductance and capacitance studies in GaP Schottky barriers](#) ». *Journal of Applied Physics* 46.12 (1975), p. 5173 (cf. p. 95).

- [97] D. C. LOOK, D. C. REYNOLDS, J. R. SIZELOVE, R. L. JONES, C. W. LITTON, G. CANTWELL et W. C. HARSCH. « [Electrical properties of bulk ZnO](#) ». *Solid state communications* 105.6 (1998), 399–401 (cf. p. 103, 124).
- [98] F. D. AURET, S. A. GOODMAN, M. J. LEGODI, W. E. MEYER et D. C. LOOK. « [Electrical characterization of vapor-phase-grown single-crystal ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 80.8 (2002), p. 1340 (cf. p. 103).
- [99] M. MCCLUSKEY et S. JOKELA. « [Sources of n-type conductivity in ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 401–402.0 (déc. 2007), p. 355–357 (cf. p. 103).
- [100] X. WEI, Y. ZHAO, Z. DONG et J. LI. « [Investigation of native defects and property of bulk ZnO single crystal grown by a closed chemical vapor transport method](#) ». *Journal of Crystal Growth* 310.3 (fév. 2008), p. 639–645 (cf. p. 103).
- [101] T. NAKAMURA, K. MASUKO, A. ASHIDA, T. YOSHIMURA et N. FUJIMURA. « [Surface preparation of ZnO single-crystal substrate for the epitaxial growth of ZnO thin films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 318.1 (2011), p. 516–518 (cf. p. 105).
- [102] R. MASUDA, T. FUJII, N. YOSHII, Y. KUMAGAI et A. KOUKITU. « [Step-flow growth of homoepitaxial ZnO thin layers by halide vapor phase epitaxy using ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O source gases](#) ». *Journal of Crystal Growth* 312.16–17 (2010), p. 2324–2327 (cf. p. 105).
- [103] M. W. ALLEN, C. H. SWARTZ, T. H. MYERS, T. D. VEAL, C. F. McCONVILLE et S. M. DURBIN. « [Bulk transport measurements in ZnO: The effect of surface electron layers](#) ». *Physical Review B* 81.7 (fév. 2010), p. 075211 (cf. p. 107, 124, 147).
- [104] D. C. LOOK, B. CLAFLIN et H. E. SMITH. « [Origin of conductive surface layer in annealed ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 92 (2008), p. 122108 (cf. p. 107, 121, 130).
- [105] H. von WENCKSTERN, H. SCHMIDT, M. BRANDT, A. LAJN, R. PICKENHAIN, M. LORENZ, M. GRUNDMANN, D. HOFMANN, A. POLITY, B. MEYER, H. SAAL, M. BINNEWIES, A. BÖRGER, K.-D. BECKER, V. TIKHOMIROV et K. JUG. « [Anionic and cationic substitution in ZnO](#) ». *Progress in Solid State Chemistry* 37.2-3 (déc. 2009), p. 153–172 (cf. p. 108).
- [106] A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. « [Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor](#) ». *Reports on Progress in Physics* 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 108).
- [107] A. KOHAN, G. CEDER, D. MORGAN et C. Van de WALLE. « [First-principles study of native point defects in ZnO](#) ». *Physical Review B* 61.22 (juin 2000), p. 15019–15027 (cf. p. 108).
- [108] S. ZHANG, S. WEI et A. ZUNGER. « [Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO](#) ». *Physical Review B* 63.7 (fév. 2001) (cf. p. 108, 176).
- [109] F. OBA, S. R. NISHITANI, S. ISOTANI, H. ADACHI et I. TANAKA. « [Energetics of native defects in ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 90.2 (2001), p. 824 (cf. p. 108).
- [110] C. G. Van de WALLE. « [Defect analysis and engineering in ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 308-310 (déc. 2001), p. 899–903 (cf. p. 108).
- [111] P. ERHART, A. KLEIN et K. ALBE. « [First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide](#) ». *Physical Review B* 72.8 (2005), p. 085213 (cf. p. 108).

- [112] A JANOTTI et C. Van de WALLE. « [Oxygen vacancies in ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 87.12 (sept. 2005) (cf. p. 108).
- [113] S LANY, J OSORIO-GUILLEN et A ZUNGER. « [Origins of the doping asymmetry in oxides: Hole doping in NiO versus electron doping in ZnO](#) ». *Physical Review B* 75.24 (2007) (cf. p. 108, 151).
- [114] A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. « [Native point defects in ZnO](#) ». *Physical Review B* 76.16 (oct. 2007), p. 165202 (cf. p. 108–111, 151, 155, 157).
- [115] F. OBA, A. TOGO, I. TANAKA, J. PAIER et G. KRESSE. « [Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study](#) ». *Physical Review B* 77.24 (juin 2008), p. 245202 (cf. p. 108).
- [116] F. TUOMISTO, V. RANKI, K. SAARINEN et D LOOK. « [Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO](#) ». *Physical Review Letters* 91.20 (nov. 2003) (cf. p. 110–111).
- [117] T. MINAMI. « [Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide \(ITO\) substitutes](#) ». *Thin Solid Films* 516.17 (juil. 2008), p. 5822–5828 (cf. p. 112).
- [118] B. K. MEYER, H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK et A. V. RODINA. « [Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO](#) ». *physica status solidi (b)* 241.2 (fév. 2004), p. 231–260 (cf. p. 112, 182, 204).
- [119] D. M. HOFMANN, A. HOFSTAETTER, F. LEITER, H. ZHOU, F. HENECKER, B. K. MEYER, S. B. ORLINSKII, J. SCHMIDT et P. G. BARANOV. « [Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide](#) ». *Physical Review Letters* 88.4 (jan. 2002), p. 045504 (cf. p. 112–113, 153–155, 207).
- [120] M. G. WARDLE, J. P. GOSS et P. R. BRIDDON. « [Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p -type doping](#) ». *Physical Review B* 71.15 (avr. 2005), p. 155205 (cf. p. 112–113, 153–155).
- [121] B. MEYER, J. STEHR, A. HOFSTAETTER, N. VOLBERS, A. ZEUNER et J. SANN. « [On the role of group I elements in ZnO](#) ». *Applied Physics A* 88.1 (avr. 2007), p. 119–123 (cf. p. 112, 153).
- [122] J. L. LYONS, A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. « [Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 95.25 (déc. 2009), p. 252105–3 (cf. p. 112, 153–154, 156).
- [123] Y. KANAI. « [Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991), p. 703–707 (cf. p. 112, 153).
- [124] Y. YAN, M. AL-JASSIM et S. WEI. « [Doping of ZnO by group-IB elements](#) ». *Applied Physics Letters* 89.18 (oct. 2006) (cf. p. 112, 153–154).
- [125] A. CETIN, R. KIBAR, M. AYVACIKLI, N. CAN, C. BUCHAL, P. TOWNSEND, A. STEPANOV, T. KARALI et S. SELVI. « [Optical properties of Cu implanted ZnO](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 249.1–2 (août 2006), p. 474–477 (cf. p. 112, 153).

- [126] T. MINAMI, H. SATO, H. NANTO et S. TAKATA. « [Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 25.Part 2, No. 9 (sept. 1986), p. L776–L779 (cf. p. 112–113, 192).
- [127] R. CHOWDHURY, P. REES, S. ADHIKARI, F. SCARPA et S. WILKS. « [Electronic structures of silicon doped ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 405.8 (avr. 2010), p. 1980–1985 (cf. p. 112–113).
- [128] S. T. TAN, X. W. SUN, Z. G. YU, P. WU, G. Q. LO et D. L. KWONG. « [p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films](#) ». *Applied Physics Letters* 91.7 (2007), p. 072101 (cf. p. 112, 207).
- [129] T. S. HERNG, S. P. LAU, L. WANG, B. C. ZHAO, S. F. YU, M. TANEMURA, A. AKAIKE et K. S. TENG. « [Magnetotransport properties of p-type carbon-doped ZnO thin films](#) ». *Applied Physics Letters* 95.1 (juil. 2009), p. 012505–3 (cf. p. 112, 207).
- [130] W. W. WENAS, A. YAMADA, K. TAKAHASHI, M. YOSHINO et M. KONAGAI. « [Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition](#) ». *Journal of Applied Physics* 70.11 (1991), p. 7119 (cf. p. 112, 181).
- [131] Y. YAMAMOTO, K. SAITO, K. TAKAHASHI et M. KONAGAI. « [Preparation of boron-doped ZnO thin films by photo-atomic layer deposition](#) ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 65.1–4 (jan. 2001), p. 125–132 (cf. p. 112, 181).
- [132] B. J. LOKHANDE, P. S. PATIL et M. D. UPLANE. « [Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 302-303 (2001), p. 59–63 (cf. p. 112, 181).
- [133] A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. « [Hydrogen multicentre bonds](#) ». *Nature Materials* 6.1 (jan. 2007), p. 44–47 (cf. p. 113).
- [134] X. LI, B. KEYES, S. ASHER, S. B. ZHANG, S.-H. WEI, T. J. COUTTS, S. LIMPIJUMNONG et C. G. Van de WALLE. « [Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films](#) ». *Applied Physics Letters* 86.12 (2005), p. 122107 (cf. p. 113, 156).
- [135] E. MONAKHOV, A. KUZNETSOV et B. SVENSSON. « [Zinc oxide: bulk growth, role of hydrogen and Schottky diodes](#) ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.15 (août 2009) (cf. p. 113, 153, 155, 207).
- [136] C. Van de WALLE. « [Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide](#) ». *Physical Review Letters* 85.5 (juil. 2000), p. 1012–1015 (cf. p. 113, 207).
- [137] K. MATSUMOTO, K. KURIYAMA et K. KUSHIDA. « [Electrical and photoluminescence properties of carbon implanted ZnO bulk single crystals](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 267.8-9 (mai 2009), p. 1568–1570 (cf. p. 113, 207).
- [138] J. MOREÉ. « The Levenberg-Marquardt algorithm : Implementation and theory ». *Numerical Analysis*. Sous la dir. de G. WATSON. T. 630. Lecture Notes in Mathematics. Springer Berlin / Heidelberg, 1978, p. 105–116 (cf. p. 120).
- [139] G. H. KASSIER, M. HAYES, F. D. AURET, M. MAMOR et K. BOUZIANE. « [Electrical and structural characterization of as-grown and annealed hydrothermal bulk ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.1 (2007), p. 014903 (cf. p. 123–124, 147).



- [140] D. LOOK. « Unusual electrical properties of hydrothermally grown ZnO ». *Superlattices and Microstructures* 42.1-6 (2007), p. 284–289 (cf. p. 123–124, 147).
- [141] D. C. LOOK. « Recent advances in ZnO materials and devices ». *Materials Science & Engineering B* 80.1-3 (2001), 383–387 (cf. p. 124, 147).
- [142] D. C. LOOK, G. C. FARLOW, P. REUNCHAN, S. LIMPIJUMNONG, S. B. ZHANG et K. NORDLUND. « Evidence for native-defect donors in n-type ZnO ». *Physical Review Letters* 95.22 (2005), p. 225502 (cf. p. 124).
- [143] D. C. LOOK, H. L. MOSBACKER, Y. M. STRZHEMECHNY et L. J. BRILLSON. « Effects of surface conduction on Hall-effect measurements in ZnO ». *Superlattices and Microstructures* 38 (2006), 406–412 (cf. p. 124).
- [144] D. C. LOOK, C. JAGADISH et S. PEARTON. « Doping and Defects in ZnO ». *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Oxford : Elsevier Science Ltd, 2006, p. 21–42 (cf. p. 124).
- [145] D. C. LOOK. « Two-layer Hall-effect model with arbitrary surface-donor profiles: application to ZnO ». *Journal of Applied Physics* 104.6 (2008), p. 063718 (cf. p. 124).
- [146] D. C. LOOK, J. W. HEMSKY et J. R. SIZELOVE. « Residual native shallow donor in ZnO ». *Physical Review Letters* 82.12 (1999), 2552–2555 (cf. p. 124).
- [147] R. SCHIFANO, E. V. MONAKHOV, L. VINES, B. G. SVENSSON, W. MTANGI et F. D. AURET. « Defects in virgin hydrothermally grown n-type ZnO studied by temperature dependent Hall effect measurements ». *Journal of Applied Physics* 106.4 (2009), p. 043706 (cf. p. 124, 147).
- [148] S. BROCHEN, C. GRANIER, G. FEUILLET et J. PERNOT. « Role of deep and shallow donor levels on n-type conductivity of hydrothermal ZnO ». *Applied Physics Letters* 100.5 (fév. 2012), p. 052115–052115–4 (cf. p. 124, 130–132, 147).
- [149] D. C. LOOK, C. COSKUN, B. CLAFLIN et G. C. FARLOW. « Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO ». *Physica B : Condensed Matter* 340-342 (déc. 2003), p. 32–38 (cf. p. 124, 147).
- [150] H. von WENCKSTERN, S. WEINHOLD, G. BIEHNE, R. PICKENHAIN, H. SCHMIDT, H. HOCHMUTH et M. GRUNDMANN. « Donor Levels in ZnO ». *Advances in Solid State Physics*. Sous la dir. de B. KRAMER. T. 45. *Advances in Solid State Physics*. Springer Berlin / Heidelberg, 2006, p. 263–274 (cf. p. 124, 147).
- [151] G. BRAUER, W. ANWAND, W. SKORUPA, J. KURIPLACH, O. MELIKHOVA, J. CIZEK, I. PROCHAZKA, C. MOISSON, H. von WENCKSTERN, H. SCHMIDT, M. LORENZ et M. GRUNDMANN. « Comparative characterization of differently grown ZnO single crystals by positron annihilation and Hall effect ». *Superlattices and Microstructures* 42.1-6 (2007), p. 259–264 (cf. p. 124, 147).
- [152] H. von WENCKSTERN, M. BRANDT, H. SCHMIDT, G. BIEHNE, R. PICKENHAIN, H. HOCHMUTH, M. LORENZ et M. GRUNDMANN. « Donor-like defects in ZnO substrate materials and ZnO thin films ». *Applied Physics A : Materials Science & Processing* 88.1 (2007), p. 135–139 (cf. p. 124, 147).

- [153] R. SCHIFANO, E. MONAKHOV, B. SVENSSON, W. MTANGI, P. Janse van RENSBURG et F. AURET. « [Shallow levels in virgin hydrothermally grown n-type ZnO studied by thermal admittance spectroscopy](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 404.22 (déc. 2009), p. 4344–4348 (cf. p. 124, 147).
- [154] J. C. SIMPSON et J. F. CORDARO. « [Characterization of deep levels in zinc oxide](#) ». *Journal of Applied Physics* 63.5 (mar. 1988), p. 1781–1783 (cf. p. 124, 147).
- [155] A. A. SOKOL, S. A. FRENCH, S. T. BROMLEY, C. R. A. CATLOW, H. J. J. van DAM et P. SHERWOOD. « [Point defects in ZnO](#) ». *Faraday Discussions* 134 (2007), p. 267 (cf. p. 124).
- [156] K. ABE, M. MIURA et M. OIWA. « [Effect of annealing on the electrical properties of ZnO crystals grown by chemical vapor transport](#) ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 29.3 (2011), 03A112 (cf. p. 124).
- [157] D. C. LOOK et J. R. SIZELOVE. « [Equivalence of donor and acceptor fits of temperature-dependent carrier-concentration data](#) ». *Journal of Applied Physics* 61.4 (fév. 1987), p. 1650–1652 (cf. p. 144).
- [158] Y. KANAI. « [Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 29 (1990), p. 1426–1430 (cf. p. 147).
- [159] F. D. AURET, S. A. GOODMAN, M. HAYES, M. J. LEGODI, H. A. van LAARHOVEN et D. C. LOOK. « [Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 79.19 (2001), p. 3074 (cf. p. 147).
- [160] F. D. AURET, S. A. GOODMAN, M. J. LEGODI, W. E. MEYER et D. C. LOOK. « [Electrical characterization of vapor-phase-grown single-crystal ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 80.8 (fév. 2002), p. 1340–1342 (cf. p. 147).
- [161] F. D. AURET, L. WU, W. E. MEYER, J. M. NEL, M. J. LEGODI et M. HAYES. « [Electrical characterisation of NiO/ZnO structures](#) ». en. *physica status solidi (c)* 1.4 (2004), 674–677 (cf. p. 147).
- [162] F. AURET, J. NEL, M. HAYES, L. WU, W. WESCH et E. WENDLER. « [Electrical characterization of growth-induced defects in bulk-grown ZnO](#) ». *Superlattices and Microstructures* 39.1-4 (2006), p. 17–23 (cf. p. 147).
- [163] A. POLYAKOV, N. SMIRNOV, A. GOVORKOV, E. KOZHUKHOVA, S. PEARTON, D. NORTON, A. OSINSKY et A. DABIRAN. « [Electrical properties of undoped bulk ZnO substrates](#) ». *Journal of Electronic Materials* 35.4 (avr. 2006), p. 663–669 (cf. p. 147).
- [164] F. D. AURET, W. MEYER, P. Janse van RENSBURG, M. HAYES, J. NEL, H. von WENCKSTERN, H. SCHMIDT, G. BIEHNE, H. HOCHMUTH, M. LORENZ et M. GRUNDMANN. « [Electronic properties of defects in pulsed-laser deposition grown ZnO with levels at 300 and 370 meV below the conduction band](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 401–402.0 (déc. 2007), p. 378–381 (cf. p. 147).
- [165] Z.-Q. FANG, B. CLAFLIN, D. C. LOOK, L. L. KERR et X. LI. « [Electron and hole traps in N-doped ZnO grown on p-type Si by metalorganic chemical vapor deposition](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.2 (juil. 2007), p. 023714–023714–5 (cf. p. 147).

- [166] T. FRANK, G. PENSL, R. TENA-ZAERA, J. ZÚÑIGA-PÉREZ, C. MARTÍNEZ-TOMÁS, V. MUÑOZ-SANJOSÉ, T. OHSHIMA, H. ITOH, D. HOFMANN, D. PFISTERER, J. SANN et B. MEYER. « [Energetically deep defect centers in vapor-phase grown zinc oxide](#) ». *Applied Physics A : Materials Science & Processing* 88.1 (2007), p. 141–145 (cf. p. 147).
- [167] Q. GU, X. DAI, C.-C. LING, S. XU, L. LU, G. BRAUER, W. ANWAND et W. SKORUPA. « [Electrical Characterization of N+-implanted n-type ZnO Single Crystals: p-n Homojunction and Deep Level Defects](#) ». *MRS Online Proceedings Library* 1035 (2007), null–null (cf. p. 147).
- [168] A. Y. POLYAKOV, N. B. SMIRNOV, A. I. BELOGOROKHOV, A. V. GOVORKOV, E. A. KOZHUKHOVA, A. V. OSINSKY, J. Q. XIE, B. HERTOGE et S. J. PEARTON. « [Electrical properties and deep traps in ZnO films grown by molecular beam epitaxy](#) ». *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 25.6 (2007), p. 1794–1798 (cf. p. 147).
- [169] H. von WENCKSTERN, H. SCHMIDT, M. GRUNDMANN, M. W. ALLEN, P. MILLER, R. J. REEVES et S. M. DURBIN. « [Defects in hydrothermally grown bulk ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 91.2 (2007), p. 022913 (cf. p. 147).
- [170] C. LING, C. CHEUNG, Q. GU, X. DAI, S. XU, C. ZHU, J. LUO, C. ZHU, K. TAM, A. DJURIŠIĆ, C. BELING, S. FUNG, L. LU, G. BRAUER, W. ANWAND, W. SKORUPA et H. ONG. « [Defect study in ZnO related structures—A multi-spectroscopic approach](#) ». *Applied Surface Science* 255.1 (oct. 2008), p. 58–62 (cf. p. 147).
- [171] M. SCHMIDT, M. ELLGUTH, C. CZEKALLA, H. v. WENCKSTERN, R. PICKENHAIN, M. GRUNDMANN, G. BRAUER, W. SKORUPA, M. HELM, Q. GU et C. C. LING. « [Defects in zinc-implanted ZnO thin films](#) ». *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 27.3 (2009), p. 1597 (cf. p. 147, 153, 156, 175).
- [172] L. VINES, E. MONAKHOV et B. SVENSSON. « [Effect of high temperature treatments on defect centers and impurities in hydrothermally grown ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 404.22 (déc. 2009), p. 4386–4388 (cf. p. 147).
- [173] A. LAJN, H. von WENCKSTERN, G. BENNDORF, C. P. DIETRICH, M. BRANDT, G. BIEHNE, H. HOCHMUTH, M. LORENZ et M. GRUNDMANN. « [Shallow Donors and Compensation in Homoepitaxial ZnO Thin Films](#) ». *Journal of electronic materials* 39.5 (2010), 595–600 (cf. p. 147).
- [174] A. POLYAKOV, N. SMIRNOV, A. GOVORKOV, E. KOZHUKHOVA, A. BELOGOROKHOV, D. NORTON, H. KIM et S. PEARTON. « [Shallow and Deep Centers in As-Grown and Annealed MgZnO/ZnO Structures with Quantum Wells](#) ». *Journal of Electronic Materials* 39.5 (2010), p. 601–607 (cf. p. 147).
- [175] M. SCHMIDT, M. ELLGUTH, F. SCHMIDT, T. LÜDER, H. v. WENCKSTERN, R. PICKENHAIN, M. GRUNDMANN, G. BRAUER et W. SKORUPA. « [Defects in a nitrogen-implanted ZnO thin film](#) ». *physica status solidi (b)* 247.5 (mai 2010), p. 1220–1226 (cf. p. 147, 156).
- [176] L. VINES, E. V. MONAKHOV, R. SCHIFANO, W. MTANGI, F. D. AURET et B. G. SVENSSON. « [Lithium and electrical properties of ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 107.10 (mai 2010), p. 103707–103707–7 (cf. p. 147, 153).



- [177] M. ELLGUTH, M. SCHMIDT, R. PICKENHAIN, H. V. WENCKSTERN et M. GRUNDMANN. « [Characterization of point defects in ZnO thin films by optical deep level transient spectroscopy](#) ». en. *physica status solidi (b)* 248.4 (avr. 2011), p. 941–949 (cf. p. 147).
- [178] Z. R. YE, X. H. LU, G. W. DING, S FUNG, C. C. LING, G BRAUER et W ANWAND. « [Deep level transient spectroscopic study of oxygen implanted melt grown ZnO single crystal](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 26.9 (sept. 2011), p. 095016 (cf. p. 147).
- [179] S. ZHANG, S. WEI et A ZUNGER. « [A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI2 compounds](#) ». *Journal of Applied Physics* 83.6 (mar. 1998), p. 3192–3196 (cf. p. 151).
- [180] C. G. Van de WALLE, D. B. LAKS, G. F. NEUMARK et S. T. PANTELIDES. « [First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe](#) ». *Physical Review B* 47.15 (avr. 1993). Copyright (C) 2009 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org, p. 9425 (cf. p. 151).
- [181] C. PARK, S. ZHANG et S. WEI. « [Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective](#) ». *Physical Review B* 66.7 (août 2002) (cf. p. 151, 153–156, 168, 176).
- [182] T. BARNES, K OLSON et C. WOLDEN. « [On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide](#) ». *Applied Physics Letters* 86.11 (mar. 2005) (cf. p. 152–153).
- [183] X. PAN, Z. YE, J. LI, X. GU, Y. ZENG, H. HE, L. ZHU et Y. CHE. « [Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition](#) ». *Applied Surface Science* 253.11 (mar. 2007), p. 5067–5069 (cf. p. 152–153, 167).
- [184] Z. ZHAO, L. HU, H. ZHANG, J. SUN, J. BIAN et J. ZHAO. « [Effect of different annealing temperature on Sb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition on sapphire substrates](#) ». *Applied Surface Science* 257.11 (mar. 2011), p. 5121–5124 (cf. p. 152–153, 167).
- [185] T. YANG, B. YAO, T. ZHAO, G. XING, H. WANG, H. PAN, R. DENG, Y. SUI, L. GAO, H. WANG, T. WU et D. SHEN. « [Sb doping behavior and its effect on crystal structure, conductivity and photoluminescence of ZnO film in depositing and annealing processes](#) ». *Journal of Alloys and Compounds* 509.17 (avr. 2011), p. 5426–5430 (cf. p. 152–153, 167, 175).
- [186] Y. R. RYU, S. ZHU, D. C. LOOK, J. M. WROBEL, H. M. JEONG et H. W. WHITE. « [Synthesis of p-type ZnO films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 216.1-4 (juin 2000), p. 330–334 (cf. p. 152–153).
- [187] Z. Y. XIAO, Y. C. LIU, B. H. LI, J. Y. ZHANG, D. X. ZHAO, Y. M. LU, D. Z. SHEN et X. W. FAN. « [Electrical transport properties in nitrogen-doped p-type ZnO thin film](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 21.12 (2006), 1522–1526 (cf. p. 152–153).
- [188] F. X. XIU, Z. YANG, L. J. MANDALAPU, D. T. ZHAO, J. L. LIU et W. P. BEYERMANN. « [High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 87.15 (oct. 2005), p. 152101–3 (cf. p. 152–153, 167).

- [189] F. B. BELLOTTI. « [Electron and Hole Transport in Bulk ZnO: A Full Band Monte Carlo Study](#) ». *Journal of Electronic Materials* 36.8 (2007) (cf. p. 152).
- [190] M. DING, D. ZHAO, B. YAO, B. LI, Z. ZHANG et D. SHEN. « [The p-type ZnO film realized by a hydrothermal treatment method](#) ». *Applied Physics Letters* 98.6 (2011), p. 062102 (cf. p. 152, 175).
- [191] M. MIYAKAWA, K. UEDA et H. HOSONO. « [Carrier control in transparent semiconducting oxide thin films by ion implantation: MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 191.1-4 (mai 2002), p. 173–177 (cf. p. 153, 175).
- [192] A. N. GEORGOBIANI, A. N. GRUZINTSEV, V. T. VOLKOV, M. O. VOROBIEV, V. I. DEMIN et V. A. DRAVIN. « [p-Type ZnO:N obtained by ion implantation of nitrogen with post-implantation annealing in oxygen radicals](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 514.1-3 (nov. 2003), p. 117–121 (cf. p. 153, 175).
- [193] J. M. BIAN, X. M. LI, C. Y. ZHANG, W. D. YU et X. D. GAO. « [p-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p–n homojunctions](#) ». *Applied Physics Letters* 85.18 (nov. 2004), p. 4070–4072 (cf. p. 153).
- [194] S. YAMAUCHI, Y. GOTO et T. HARIU. « [Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy](#) ». *Journal of Crystal Growth* 260.1–2 (jan. 2004), p. 1–6 (cf. p. 153, 156, 175).
- [195] F. REUSS, C. KIRCHNER, T. GRUBER, R. KLING, S. MASCHKE, W. LIMMER, A. WAAG et P. ZIEMANN. « [Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 95.7 (avr. 2004), p. 3385–3390 (cf. p. 153, 156, 166, 175).
- [196] G. XIONG, K. B. UCER, R. T. WILLIAMS, J. LEE, D. BHATTACHARYYA, J. METSON et P. EVANS. « [Donor-acceptor pair luminescence of nitrogen-implanted ZnO single crystal](#) ». *Journal of Applied Physics* 97.4 (jan. 2005), p. 043528–043528–4 (cf. p. 153).
- [197] V. VAITHIANATHAN, Y. H. LEE, B.-T. LEE, S. HISHITA et S. S. KIM. « [Doping of As, P and N in laser deposited ZnO films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 287.1 (jan. 2006), p. 85–88 (cf. p. 153).
- [198] B. T. ADEKORE, J. M. PIERCE, R. F. DAVIS, D. W. BARLAGE et J. F. MUTH. « [Nitrogen acceptors in bulk ZnO \(000\) substrates and homoepitaxial ZnO films](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.2 (juil. 2007), p. 024908–024908–12 (cf. p. 153, 162).
- [199] X. ZHANG, C. LIU, Z. WANG, Y. LÜ et L. YIN. « [Photoluminescence and electrical properties of N-implanted ZnO films](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 254.1 (jan. 2007), p. 83–86 (cf. p. 153, 175).
- [200] B. T. ADEKORE, J. M. PIERCE, R. F. DAVIS, D. W. BARLAGE et J. F. MUTH. « [Nitrogen acceptors in bulk ZnO \(0001\) substrates and homoepitaxial ZnO films](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.2 (2007), p. 024908 (cf. p. 153, 175).

- [201] T. M. BORSETH, F. TUOMISTO, J. S. CHRISTENSEN, E. V. MONAKHOV, B. G. SVENSSON et A. Y. KUZNETSOV. « [Vacancy clustering and acceptor activation in nitrogen-implanted ZnO](#) ». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77.4 (jan. 2008), p. 045204–6 (cf. p. 153).
- [202] P. CAO, D. ZHAO, J. ZHANG, D. SHEN, Y. LU, B. YAO, B. LI, Y. BAI et X. FAN. « [Optical and electrical properties of p-type ZnO fabricated by NH<sub>3</sub> plasma post-treated ZnO thin films](#) ». *Applied Surface Science* 254.9 (fév. 2008), p. 2900–2904 (cf. p. 153).
- [203] D. STICHTENOTH, J. DURR, C. RONNING, L. WISCHMEIER et T. VOSS. « [Characterization of the donor-acceptor-pair transition in Nitrogen-implanted zinc oxide](#) ». *Journal of Applied Physics* 103.8 (avr. 2008), p. 083513–083513–5 (cf. p. 153, 175).
- [204] C. PAN, J. CHEN, G. CHI, B. CHOU, B. PONG, F. REN, C. CHANG et S. PEARTON. « [Optical investigation of nitrogen ion implanted bulk ZnO](#) ». *Vacuum* 83.7 (mar. 2009), p. 1073–1075 (cf. p. 153, 156, 175).
- [205] J. KENNEDY, D. A. CARDER, A. MARKWITZ et R. J. REEVES. « [Properties of nitrogen implanted and electron beam annealed bulk ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 107.10 (mai 2010), p. 103518–103518–5 (cf. p. 153, 162, 175).
- [206] S. LAUTENSCHLAEGER, M. HOFMANN, S. EISERMANN, G. HAAS, M. PINNISCH, A. LAUFER et B. K. MEYER. « [A model for acceptor doping in ZnO based on nitrogen pair formation](#) ». en. *physica status solidi (b)* 248.5 (mai 2011), p. 1217–1221 (cf. p. 153, 156).
- [207] G. PERILLAT-MERCEROZ, P. GERGAUD, P. MAROTEL, S. BROCHEN, P.-H. JOUNEAU et G. FEUILLET. « [Formation and annealing of dislocation loops induced by nitrogen implantation of ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 109.2 (2011), p. 023513 (cf. p. 153, 163).
- [208] X. M. DUAN, C. STAMPFL, M. M. M. BILEK, D. R. MCKENZIE et S.-H. WEI. « [Design of shallow acceptors in ZnO through early transition metals codoped with N acceptors](#) ». *Physical Review B* 83.8 (fév. 2011), p. 085202 (cf. p. 153, 210).
- [209] D. TAÏNOFF, M. AL-KHALFIOUI, C. DEPARIS, B. VINTER, M. TEISSEIRE, C. MORHAIN et J.-M. CHAUVEAU. « [Residual and nitrogen doping of homoepitaxial nonpolar m-plane ZnO films grown by molecular beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 98.13 (avr. 2011), p. 131915–131915–3 (cf. p. 153, 176, 210).
- [210] S. LAUTENSCHLAEGER, S. EISERMANN, G. HAAS, E. A. ZOLNOWSKI, M. N. HOFMANN, A. LAUFER, M. PINNISCH, B. K. MEYER, M. R. WAGNER, J. S. REPARAZ, G. CALLSEN, A. HOFFMANN, A. CHERNIKOV, S. CHATTERJEE, V. BORNWASSER et M. KOCH. « [Optical signatures of nitrogen acceptors in ZnO](#) ». *Physical Review B* 85.23 (juin 2012), p. 235204 (cf. p. 153, 156).
- [211] P. MURET, D. TAINOFF, C. MORHAIN et J.-M. CHAUVEAU. « [Donor and acceptor levels in ZnO homoepitaxial thin films grown by molecular beam epitaxy and doped with plasma-activated nitrogen](#) ». *Applied Physics Letters* 101.12 (sept. 2012), p. 122104–122104–4 (cf. p. 153, 156, 177).
- [212] Y. W. HEO, S. J. PARK, K. IP, S. J. PEARTON et D. P. NORTON. « [Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films](#) ». *Applied Physics Letters* 83.6 (2003), p. 1128 (cf. p. 153).

- [213] K.-K. KIM, H.-S. KIM, D.-K. HWANG, J.-H. LIM et S.-J. PARK. « Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant ». *Applied Physics Letters* 83.1 (2003), p. 63 (cf. p. 153).
- [214] Y. HEO, K IP, S. PARK, S. PEARTON et D. NORTON. « Shallow donor formation in phosphorus-doped ZnO thin films ». *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 78.1 (jan. 2004), p. 53–57 (cf. p. 153).
- [215] C.-C. LIN, S.-Y. CHEN et S.-Y. CHENG. « Physical characteristics and photoluminescence properties of phosphorous-implanted ZnO thin films ». *Applied Surface Science* 238.1–4 (nov. 2004), p. 405–409 (cf. p. 153).
- [216] V. VAITHIANATHAN, B.-T. LEE et S. S. KIM. « Growth of phosphorus doped ZnO thin films by pulsed laser deposition ». *physica status solidi (a)* 201.12 (2004), p. 2837–2840 (cf. p. 153).
- [217] D.-K. HWANG, H.-S. KIM, J.-H. LIM, J.-Y. OH, J.-H. YANG, S.-J. PARK, K.-K. KIM, D. C. LOOK et Y. S. PARK. « Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 86.15 (avr. 2005), p. 151917–3 (cf. p. 153, 167).
- [218] H. TAMPO, H. SHIBATA, P. FONS, A. YAMADA, K. MATSUBARA, K. IWATA, K. TAMURA, H. TAKASU et S. NIKI. « The effects of thermal treatments on the electrical properties of phosphorus doped ZnO layers grown by MBE ». *Journal of Crystal Growth* 278.1-4 (mai 2005), p. 268–272 (cf. p. 153).
- [219] Z. G. YU, H. GONG et P. WU. « Study on anomalous n-type conduction of P-doped ZnO using P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopant source ». *Applied Physics Letters* 86.21 (mai 2005), p. 212105–3 (cf. p. 153).
- [220] S. H. LIM, J. W. KIM, H. S. KANG, G. H. KIM, H. W. CHANG et S. Y. LEE. « Characterizations of phosphorus doped ZnO multi-layer thin films to control carrier concentration ». *Superlattices and Microstructures* 38.4–6 (oct. 2005), p. 377–384 (cf. p. 153).
- [221] S.-H. KANG, D.-K. HWANG et S.-J. PARK. « Low-resistance and highly transparent Ni/indium-tin oxide ohmic contacts to phosphorous-doped p-type ZnO ». *Applied Physics Letters* 86.21 (2005), p. 211902 (cf. p. 153).
- [222] F. CHEN, Z. YE, W. XU, B. ZHAO, L. ZHU et J. LV. « Fabrication of p-type ZnO thin films via MOCVD method by using phosphorus as dopant source ». *Journal of Crystal Growth* 281.2–4 (août 2005), p. 458–462 (cf. p. 153, 167).
- [223] V. VAITHIANATHAN, B.-T. LEE et S. S. KIM. « Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn[sub 3]As[sub 2]/ZnO target with pulsed laser deposition ». *Applied Physics Letters* 86.6 (2005), p. 062101 (cf. p. 153, 167).
- [224] W. LEE, J KANG et K. CHANG. « Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO ». *Physical Review B* 73.2 (jan. 2006) (cf. p. 153–154, 168).
- [225] P. WANG, N. CHEN et Z. G. YIN. « P-doped p-type ZnO films deposited on Si substrate by radio-frequency magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 88.15 (2006), p. 152102 (cf. p. 153).
- [226] F. X. XIU, Z. YANG, L. J. MANDALAPU et J. L. LIU. « Donor and acceptor competitions in phosphorus-doped ZnO ». *Applied Physics Letters* 88.15 (avr. 2006), p. 152116–3 (cf. p. 153).

- [227] F. X. XIU, Z. YANG, L. J. MANDALAPU, J. L. LIU et W. P. BEYERMANN. « [p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 88.5 (jan. 2006), p. 052106–3 (cf. p. 153, 167).
- [228] P. LI, S.-H. DENG et J. HUANG. « [First-principles studies on the dominant acceptor and the activation mechanism of phosphorus-doped ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 99.11 (2011), p. 111902 (cf. p. 153–154, 168).
- [229] Y. H. XUE, X. D. ZHANG, Y. Y. SHEN, D. C. ZHANG, F. ZHU, L. H. ZHANG et C. L. LIU. « [Electrical and optical properties of ZnO films sequentially implanted with P ions](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 26 (déc. 2011), p. 125016 (cf. p. 153, 167).
- [230] Y. R. RYU, S. ZHU, J. D. BUDAI, H. R. CHANDRASEKHAR, P. F. MICELI et H. W. WHITE. « [Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition](#) ». *Journal of Applied Physics* 88.1 (2000), p. 201 (cf. p. 153).
- [231] Y. R. RYU, T. S. LEE et H. W. WHITE. « [Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition](#) ». *Applied Physics Letters* 83.1 (2003), p. 87 (cf. p. 153, 167).
- [232] S. LIMPIJUMNONG, S. ZHANG, S. WEI et C. PARK. « [Doping by large-size-mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic- or antimony-doped p-type zinc oxide](#) ». *Physical Review Letters* 92.15 (avr. 2004) (cf. p. 153–155, 167).
- [233] D. C. LOOK, G. M. R. R. H. BURGENER, II et J. R. SIZELOVE. « [As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process](#) ». *Applied Physics Letters* 85.22 (nov. 2004), p. 5269–5271 (cf. p. 153).
- [234] S.-J. SO et C.-B. PARK. « [Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and electrical and optical properties of P-type ZnO thin films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 285.4 (déc. 2005), p. 606–612 (cf. p. 153, 170).
- [235] U. WAHL, J. G. CORREIA, A. C. MARQUES, E. ALVES et J. C. SOARES. « [Direct Evidence for As as a Zn-Site Impurity in ZnO](#) ». *Physical Review Letters* 95.21 (nov. 2005), p. 215503 (cf. p. 153, 168).
- [236] T. JEONG, M. HAN, J. KIM, C. YOUN, Y. RYU et H. WHITE. « [Crystallinity-damage recovery and optical property of As-implanted ZnO crystals by post-implantation annealing](#) ». *Journal of Crystal Growth* 275.3-4 (mar. 2005), p. 541–547 (cf. p. 153).
- [237] S. LIMPIJUMNONG, M. F. SMITH et S. B. ZHANG. « [Characterization of As-doped p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy: Theory](#) ». *Applied Physics Letters* 89.22 (déc. 2006), p. 222113 (cf. p. 153, 168).
- [238] V. VAITHIANATHAN, B.-T. LEE, C.-H. CHANG, K. ASOKAN et S. S. KIM. « [Characterization of As-doped p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy](#) ». *Applied Physics Letters* 88.11 (mar. 2006), p. 112103 (cf. p. 153, 168).
- [239] J. C. SUN, J. Z. ZHAO, H. W. LIANG, J. M. BIAN, L. Z. HU, H. Q. ZHANG, X. P. LIANG, W. F. LIU et G. T. DU. « [Realization of ultraviolet electroluminescence from ZnO homojunction with n-ZnO/p-ZnO:As/GaAs structure](#) ». *Applied Physics Letters* 90.12 (2007), p. 121128 (cf. p. 153).



- [240] U. WAHL, E. RITA, J. CORREIA, A. MARQUES, E. ALVES et J. SOARES. « [Lattice location of implanted As in ZnO](#) ». *Superlattices and Microstructures* 42.1-6 (2007), p. 8–13 (cf. p. 153).
- [241] Y. SHEN, L. MI, X. XU, J. WU, P. WANG, Z. YING et N. XU. « [Studies of the mechanism of electrical conduction in As-doped ZnO by structural and chemical-bonding analyses and first principle calculations](#) ». *Solid State Communications* 148.7-8 (nov. 2008), p. 301–304 (cf. p. 153, 168).
- [242] S. WANG, C. SHAN, B. LI, J. ZHANG, B. YAO, D. SHEN et X. FAN. « [A facile route to arsenic-doped p-type ZnO films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 311.14 (juil. 2009), p. 3577–3580 (cf. p. 153, 167).
- [243] J. D. YE, S. T. TAN, S. PANNIRSELVAM, S. F. CHOY, X. W. SUN, G. Q. LO et K. L. TEO. « [Surfactant effect of arsenic doping on modification of ZnO \(0001\) growth kinetics](#) ». *Applied Physics Letters* 95.10 (2009), p. 101905 (cf. p. 153).
- [244] U. WAHL, J. CORREIA, S. DECOSTER et T. MENDONÇA. « [Lattice location of the group V elements As and Sb in ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 404.23-24 (2009), p. 4803–4806 (cf. p. 153–154).
- [245] X.-C. XIA, H. WANG, Y. ZHAO, J. WANG, J.-Z. ZHAO, Z.-F. SHI, X.-P. LI, H.-W. LIANG, B.-L. ZHANG et G.-T. DU. « [Ultraviolet-Visible Electroluminescence of a p-ZnO:As/n-Si Device Formed by the GaAs Interlayer Doping Method](#) ». *Chinese Physics Letters* 28 (oct. 2011), p. 108101 (cf. p. 153).
- [246] W. ZHAO, L. ZHAO, Z. SHI, X. XIA, X. LI, X. DONG, Y. CHANG, B. ZHANG et G. DU. « [Electroluminescence of the p-ZnO:As/n-ZnO LEDs grown on ITO glass coated with GaAs interlayer](#) ». *Applied Surface Science* 257.10 (mar. 2011), p. 4685–4688 (cf. p. 153).
- [247] T. AOKI, Y. SHIMIZU, A. MIYAKE, A. NAKAMURA, Y. NAKANISHI et Y. HATANAKA. « [p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping](#) ». *physica status solidi (b)* 229.2 (2002), p. 911–914 (cf. p. 153, 168).
- [248] K. OHARA, T. SEINO, A. NAKAMURA, T. AOKI, H. KOMINAMI, Y. NAKANISHI et Y. HATANAKA. « [Sb excimer-laser doping in ZnO films prepared by oxidation of sulfide on Si](#) ». *Applied Surface Science* 244.1-4 (2005), p. 369–372 (cf. p. 153).
- [249] F. X. XIU, Z. YANG, L. J. MANDALAPU, D. T. ZHAO et J. L. LIU. « [Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 87.25 (déc. 2005), p. 252102–3 (cf. p. 153, 168).
- [250] T. BØRSETH, J. CHRISTENSEN, K. MAKNY, A. HALLÉN, B. SVENSSON et A. KUZNETSOV. « [Annealing study of Sb+ and Al+ ion-implanted ZnO](#) ». *Superlattices and Microstructures* 38.4-6 (2005), p. 464–471 (cf. p. 153).
- [251] L. MANDALAPU, F. XIU, Z. YANG, D. ZHAO et J. LIU. « [p-type behavior from Sb-doped ZnO heterojunction photodiodes](#) ». *Applied Physics Letters* 88.11 (2006) (cf. p. 153, 168).
- [252] W. GUO, A. ALLENIC, Y. B. CHEN, X. Q. PAN, Y. CHE, Z. D. HU et B. LIU. « [Microstructure and properties of epitaxial antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition](#) ». *Applied Physics Letters* 90.24 (2007), p. 242108 (cf. p. 153, 168).

- [253] L. J. MANDALAPU, Z. YANG et J. L. LIU. « [Low-resistivity Au/Ni Ohmic contacts to Sb-doped p-type ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 90.25 (2007), p. 252103 (cf. p. 153).
- [254] E. PRZEWACZAK, E. KAMINACUTESKA, I. PASTERNAK, A. PIOTROWSKA et J. KOSSUT. « [Photoluminescence study of p -type ZnO:Sb prepared by thermal oxidation of the Zn-Sb starting material](#) ». *Physical Review B* 76.19 (2007), p. 193303 (cf. p. 153, 168).
- [255] Z. YANG, S. CHU, W. V. CHEN, L. LI, J. KONG, J. REN, P. K. L. YU et J. LIU. « [ZnO:Sb/ZnO:Ga Light Emitting Diode on c -Plane Sapphire by Molecular Beam Epitaxy](#) ». *Applied Physics Express* 3.3 (mar. 2010), p. 032101 (cf. p. 153).
- [256] F. X. XIU, L. J. MANDALAPU, Z. YANG, J. L. LIU, G. F. LIU et J. A. YARMOFF. « [Bi-induced acceptor states in ZnO by molecular-beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 89.5 (2006), p. 052103 (cf. p. 153–154).
- [257] J. W. LEE, N. G. SUBRAMANIAM, J. C. LEE, S. KUMAR S et T. W. KANG. « [Study of stable p-type conductivity in bismuth-doped ZnO films grown by pulsed-laser deposition](#) ». *EPL (Europhysics Letters)* 95.4 (août 2011), p. 47002 (cf. p. 153).
- [258] C. G. Van de WALLE. « [Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide](#) ». *Physical Review Letters* 85.5 (juil. 2000), p. 1012 (cf. p. 153–155).
- [259] E. V. LAVROV, J. WEBER, F. BÖRRNERT, C. G. Van de WALLE et R. HELBIG. « [Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy](#) ». *Physical Review B* 66.16 (oct. 2002), p. 165205 (cf. p. 153).
- [260] E. LAVROV, F. BÖRRNERT et J. WEBER. « [On the nature of hydrogen-related shallow donors in ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 376-377 (avr. 2006), p. 694–698 (cf. p. 153–155).
- [261] J. LANDER. « [Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO](#) ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15.3–4 (oct. 1960), p. 324–334 (cf. p. 153).
- [262] E. D. KOLB et R. A. LAUDISE. « [Properties of Lithium-Doped Hydrothermally Grown Single Crystals of Zinc Oxide](#) ». *Journal of the American Ceramic Society* 48.7 (juil. 1965), p. 342–345 (cf. p. 153).
- [263] E. LEE et K. CHANG. « [Possible p-type doping with group-I elements in ZnO](#) ». *Physical Review B* 70.11 (sept. 2004) (cf. p. 153–154).
- [264] O. LOPATIUK, L. CHERNYAK, A. OSINSKY et J. Q. XIE. « [Lithium-related states as deep electron traps in ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 87.21 (2005), p. 214110 (cf. p. 153).
- [265] T. M. BORSETH, F. TUOMISTO, J. S. CHRISTENSEN, W. SKORUPA, E. V. MONAKHOV, B. G. SVENSSON et A. Y. KUZNETSOV. « [Deactivation of Li by vacancy clusters in ion-implanted and flash-annealed ZnO](#) ». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74.16 (oct. 2006), p. 161202–4 (cf. p. 153).
- [266] G. Y HUANG, C. Y WANG et J. T WANG. « [First-principles study of diffusion of Li, Na, K and Ag in ZnO](#) ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 21 (2009), p. 345802 (cf. p. 153–154).

- [267] K. M. JOHANSEN, A. ZUBIAGA, I. MAKONEN, F. TUOMISTO, P. T. NEUVONEN, K. E. KNUTSEN, E. V. MONAKHOV, A. Y. KUZNETSOV et B. G. SVENSSON. « [Identification of substitutional Li in n-type ZnO and its role as an acceptor](#) ». *Physical Review B* 83.24 (juin 2011), p. 245208 (cf. p. 153).
- [268] S. LIN, J. LU, Z. YE, H. HE, X. GU, L. CHEN, J. HUANG et B. ZHAO. « [p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes](#) ». *Solid State Communications* 148.1-2 (oct. 2008), p. 25–28 (cf. p. 153).
- [269] P. T. NEUVONEN, L. VINES, V. VENKATACHALAPATHY, A. ZUBIAGA, F. TUOMISTO, A. HALLÉN, B. G. SVENSSON et A. Y. KUZNETSOV. « [Defect evolution and impurity migration in Na-implanted ZnO](#) ». *Physical Review B* 84.20 (nov. 2011), p. 205202 (cf. p. 153).
- [270] E. MOLLWO, G. MÜLLER et P. WAGNER. « [Energetische lage des Cu-akzeptorniveaus in ZnO-Einkristallen](#) ». *Solid State Communications* 13.8 (oct. 1973), p. 1283–1287 (cf. p. 153).
- [271] U. WAHL, E. RITA, J. CORREIA, T. AGNE, E. ALVES et J. SOARES. « [Lattice sites of implanted Cu and Ag in ZnO](#) ». *Superlattices and Microstructures* 39.1-4 (2006), p. 229–237 (cf. p. 153).
- [272] Y. KANAI. « [Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals Containing Ag](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991), p. 2021–2022 (cf. p. 153).
- [273] H. S. KANG, B. DU AHN, J. H. KIM, G. H. KIM, S. H. LIM, H. W. CHANG et S. Y. LEE. « [Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant](#) ». *Applied Physics Letters* 88 (2006), p. 202108 (cf. p. 153).
- [274] Q. WAN, Z. XIONG, J. DAI, J. RAO et F. JIANG. « [First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO](#) ». *Optical Materials* 30.6 (fév. 2008), p. 817–821 (cf. p. 153–154).
- [275] J. CHAI, R. J. MENDELSBERG, R. J. REEVES, J. KENNEDY, H. WENCKSTERN, M. SCHMIDT, M. GRUNDMANN, K. DOYLE, T. H. MYERS et S. M. DURBIN. « [Identification of a Deep Acceptor Level in ZnO Due to Silver Doping](#) ». *Journal of Electronic Materials* 39.5 (déc. 2009), p. 577–583 (cf. p. 153).
- [276] H. Y. HE, J. HU et B. C. PAN. « [Hydrogen in Ag-doped ZnO: Theoretical calculations](#) ». *The Journal of Chemical Physics* 130.20 (mai 2009), p. 204516–5 (cf. p. 153).
- [277] H. von WENCKSTERN, A. LAJN, A. LAUFER, B. K. MEYER, H. HOCHMUTH, M. LORENZ et M. GRUNDMANN. « [Ag related defect state in ZnO thin films](#) ». *AIP Conference Proceedings* 1199.1 (jan. 2010). Sous la dir. de M. CALDAS et N. STUDART, p. 122–123 (cf. p. 153).
- [278] O. VOLNIANSKA, P. BOGUSLAWSKI et E. KAMINSKA. « [Ag and N acceptors in ZnO: An ab initio study of acceptor pairing, doping efficiency, and the role of hydrogen](#) ». *Physical Review B* 85.16 (avr. 2012), p. 165212 (cf. p. 153–154).
- [279] R. M. PARK, M. B. TROFFER, C. M. ROULEAU, J. M. DEPUYDT et M. A. HAASE. « [p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth](#) ». *Applied Physics Letters* 57.20 (nov. 1990), p. 2127–2129 (cf. p. 155).



- [280] K. OHKAWA, T. KARASAWA et T. MITSUYU. « [Doping of nitrogen acceptors into ZnSe using a radical beam during MBE growth](#) ». *Journal of Crystal Growth* 111.1–4 (mai 1991), p. 797–801 (cf. p. 155).
- [281] H. D. JUNG, C. D. SONG, S. Q. WANG, K. ARAI, Y. H. WU, Z. ZHU, T. YAO et H. KATAYAMA-YOSHIDA. « [Carrier concentration enhancement of p-type ZnSe and ZnS by codoping with active nitrogen and tellurium by using a delta-doping technique](#) ». *Applied Physics Letters* 70.9 (mar. 1997), p. 1143–1145 (cf. p. 155).
- [282] L. SVOB, C. THIANDOUME, A. LUSSON, M. BOUANANI, Y. MARFAING et O. GOROCHOV. « [p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 76.13 (mar. 2000), p. 1695–1697 (cf. p. 155).
- [283] A. KOBAYASHI, O. F. SANKEY et J. D. DOW. « [Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO](#) ». *Physical Review B* 28.2 (juil. 1983). Copyright (C) 2009 The American Physical Society ; Please report any problems to prola@aps.org, p. 946 (cf. p. 156).
- [284] S. LANY et A. ZUNGER. « [Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of NO in ZnO](#) ». *Physical Review B* 81.20 (mai 2010), p. 205209 (cf. p. 156).
- [285] M. C. TARUN, M. Z. IQBAL et M. D. MCCLUSKEY. « [Nitrogen is a deep acceptor in ZnO](#) ». *AIP Advances* 1.2 (2011), p. 022105 (cf. p. 156).
- [286] A. ZEUNER, H. ALVES, D. HOFMANN, B. MEYER, A. HOFFMANN, U. HABOECK, M. STRASSBURG et M. DWORZAK. « [Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO](#) ». en. *physica status solidi (b)* 234.3 (2002), R7–R9 (cf. p. 156).
- [287] G. XIONG, K. B. UCER, R. T. WILLIAMS, J. LEE, D. BHATTACHARYYA, J. METSON et P. EVANS. « [Donor-acceptor pair luminescence of nitrogen-implanted ZnO single crystal](#) ». *Journal of Applied Physics* 97.4 (fév. 2005), p. 043528–4 (cf. p. 156, 166, 175).
- [288] H. von WENCKSTERN, R. PICKENHAIN, H. SCHMIDT, M. BRANDT, G. BIEHNE, M. LORENZ, M. GRUNDMANN et G. BRAUER. « [Deep acceptor states in ZnO single crystals](#) ». *Applied Physics Letters* 89.9 (sept. 2006), p. 092122–092122–3 (cf. p. 156).
- [289] D. STICHTENOTH, J. DURR, C. RONNING, L. WISCHMEIER et T. VOSS. « [Characterization of the donor-acceptor-pair transition in Nitrogen-implanted zinc oxide](#) ». *Journal of Applied Physics* 103.8 (2008), p. 083513 (cf. p. 156).
- [290] L. LIU, J. XU, D. WANG, M. JIANG, S. WANG, B. LI, Z. ZHANG, D. ZHAO, C.-X. SHAN, B. YAO et D. Z. SHEN. « [p-Type Conductivity in N-Doped ZnO: The Role of the N<sub>Zn</sub>-V<sub>O</sub> Complex](#) ». *Physical Review Letters* 108.21 (mai 2012), p. 215501 (cf. p. 156).
- [291] L. G. WANG et A. ZUNGER. « [Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-Type ZnO](#) ». *Physical Review Letters* 90.25 (juin 2003), p. 256401 (cf. p. 156).
- [292] J. FURTHMÜLLER, F. HACHENBERG, A. SCHLEIFE, D. ROGERS, F. HOSSEINI TEHERANI et F. BECHSTEDT. « [Clustering of N impurities in ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 100.2 (jan. 2012), p. 022107–022107–3 (cf. p. 156).

- [293] E. LEE, Y. KIM, Y. JIN et K. CHANG. « [Compensation mechanism for N acceptors in ZnO](#) ». *Physical Review B* 64.8 (août 2001), art. no.–085120 (cf. p. 156).
- [294] Y. YAN, S. ZHANG et S. PANTELIDES. « [Control of doping by impurity chemical potentials: Predictions for p-type ZnO](#) ». *Physical Review Letters* 86.25 (juin 2001), p. 5723–5726 (cf. p. 156).
- [295] Y. YAN, S. B. ZHANG, S. J. PENNYCOOK et S. T. PANTELIDES. « A theoretical study of p-type doping of ZnO : problems and solutions ». *Materials Research Society Symposium Proceedings*. T. 666. 2001, 2–2 (cf. p. 156).
- [296] Y. CUI et F. BRUNEVAL. « [p-type doping and codoping of ZnO based on nitrogen is ineffective: An ab initio clue](#) ». *Applied Physics Letters* 97.4 (2010), p. 042108 (cf. p. 156).
- [297] D. C. LOOK. « [Electrical and optical properties of p-type ZnO](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (2005), p. 55 (cf. p. 157).
- [298] J. S. BLAKEMORE. *Solid state physics*. Cambridge University Press, 1985 (cf. p. 157).
- [299] M. KOMATSU, N. OHASHI, I. SAKAGUCHI, S. HISHITA et H. HANEDA. « [Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry](#) ». *Applied Surface Science* 189.3–4 (avr. 2002), p. 349–352 (cf. p. 157, 159).
- [300] M. SUMIYA, S. FUKU, A. TSUKAZAKI, K. TAMURA, A. OHTOMO, M. KAWASAKI et H. KOINUMA. « [Quantitative control and detection of heterovalent impurities in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition](#) ». *Journal of Applied Physics* 93.5 (mar. 2003), p. 2562–2569 (cf. p. 157, 159).
- [301] A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKU, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. « [Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO](#) ». en. *Nature Materials* 4.1 (déc. 2004), p. 42–46 (cf. p. 157, 159).
- [302] P. MAROTEL. « Spectroscopie optique de l’oxyde de zinc ». Thèse de doct. Université de Grenoble, juin 2011 (cf. p. 158, 162).
- [303] G. PERILLAT-MERCEROZ. « Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED ». Thèse de doct. Université de Grenoble, nov. 2011 (cf. p. 158, 163).
- [304] J. F. ZIEGLER, M. ZIEGLER et J. BIRSACK. « [SRIM – The stopping and range of ions in matter \(2010\)](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.11–12 (juin 2010), p. 1818–1823 (cf. p. 158).
- [305] W. GÖTZ, N. M. JOHNSON, J. WALKER, D. P. BOUR et R. A. STREET. « [Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition](#) ». *Applied Physics Letters* 68.5 (jan. 1996), p. 667–669 (cf. p. 166).
- [306] W. GÖTZ, N. M. JOHNSON, C. CHEN, H. LIU, C. KUO et W. IMLER. « [Activation energies of Si donors in GaN](#) ». *Applied Physics Letters* 68.22 (mai 1996), p. 3144–3146 (cf. p. 166).

- [307] K. THONKE, T. GRUBER, N. TEOFILOV, R. SCHÖNFELDER, A. WAAG et R. SAUER. « Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material ». *Physica B : Condensed Matter* 308-310 (déc. 2001), p. 945–948 (cf. p. 166).
- [308] B. K. MEYER, J. SANN, D. M. HOFMANN, C. NEUMANN et A. ZEUNER. « Shallow donors and acceptors in ZnO ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (avr. 2005), S62–S66 (cf. p. 166).
- [309] J. D. YE, S. L. GU, F. LI, S. M. ZHU, R. ZHANG, Y. SHI, Y. D. ZHENG, X. W. SUN, G. Q. LO et D. L. KWONG. « Correlation between carrier recombination and p-type doping in P monodoped and In–P codoped ZnO epilayers ». *Applied Physics Letters* 90.15 (2007), p. 152108 (cf. p. 167).
- [310] S. SU, X. YANG et C. HU. « Structural, optical and electronic properties of P doped p-type ZnO thin film ». *Physica B : Condensed Matter* 406.8 (avr. 2011), p. 1533–1535 (cf. p. 167).
- [311] D. MATHIOT, A. LACHIQ, A. SLAOU, S. NOËL, J. MULLER et C. DUBOIS. « Phosphorus diffusion from a spin-on doped glass (SOD) source during rapid thermal annealing ». *Materials Science in Semiconductor Processing* 1.3–4 (déc. 1998), p. 231–236 (cf. p. 169).
- [312] A. ZUNGER. « Practical doping principles ». *Applied Physics Letters* 83.1 (juil. 2003), p. 57–59 (cf. p. 176).
- [313] C. KLINGSHIRN. « ZnO: From basics towards applications ». *physica status solidi (b) Basic research* 244.9 (2007), p. 3027 (cf. p. 176).
- [314] K. H. KIM, K. C. PARK et D. Y. MA. « Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering ». *Journal of Applied Physics* 81.12 (juin 1997), p. 7764–7772 (cf. p. 181).
- [315] A. E. JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, J. A. SOTO URUETA et R. SUÁREZ-PARRA. « Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique ». *Journal of Crystal Growth* 192.3-4 (sept. 1998), p. 430–438 (cf. p. 181).
- [316] R. CEBULLA, R. WENDT et K. ELLMER. « Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties ». *Journal of Applied Physics* 83.2 (1998), p. 1087 (cf. p. 181).
- [317] M. JIN, J. FENG, Z. DE-HENG, M. HONG-LEI et L. SHU-YING. « Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method ». *Thin Solid Films* 357.2 (déc. 1999), p. 98–101 (cf. p. 181).
- [318] Z. L. PEI, C. SUN, M. H. TAN, J. Q. XIAO, D. H. GUAN, R. F. HUANG et L. S. WEN. « Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films ». *Journal of Applied Physics* 90.7 (2001), p. 3432 (cf. p. 181).
- [319] H. AGURA, A. SUZUKI, T. MATSUSHITA, T. AOKI et M. OKUDA. « Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition ». *Thin Solid Films* 445.2 (déc. 2003), p. 263–267 (cf. p. 181).
- [320] C. AGASHE. « Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films ». *Journal of Applied Physics* 95.4 (2004), p. 1911 (cf. p. 181).

- [321] B.-Z. DONG, H. HU, G.-J. FANG, X.-Z. ZHAO, D.-Y. ZHENG et Y.-P. SUN. « Comprehensive investigation of structural, electrical, and optical properties for ZnO:Al films deposited at different substrate temperature and oxygen ambient ». *Journal of Applied Physics* 103.7 (2008), p. 073711 (cf. p. 181).
- [322] M. GABÁS, P. TORELLI, N. T. BARRETT, M. SACCHI, F. BRUNEVAL, Y. CUI, L. SIMONELLI, P. DÍAZ-CARRASCO et J. R. RAMOS BARRADO. « Direct observation of Al-doping-induced electronic states in the valence band and band gap of ZnO films ». *Physical Review B* 84.15 (oct. 2011), p. 153303 (cf. p. 181).
- [323] H. J. KO, Y. F. CHEN, S. K. HONG, H. WENISCH, T. YAO et D. C. LOOK. « Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy ». *Applied Physics Letters* 77.23 (2000), p. 3761 (cf. p. 181).
- [324] H. KATO, M. SANO, K. MIYAMOTO et T. YAO. « Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy ». *Journal of Crystal Growth* 237–239, Part 1.0 (avr. 2002), p. 538–543 (cf. p. 181).
- [325] T. MAKINO, Y. SEGAWA, S. YOSHIDA, A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO et M. KAWASAKI. « Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in n-type ZnO:Ga ». *Applied Physics Letters* 85.5 (2004), p. 759 (cf. p. 181).
- [326] T. AGNE, Z. GUAN, X. M. LI, H. WOLF, T. WICHERT, H. NATTER et R. HEMPELMANN. « Doping of the nanocrystalline semiconductor zinc oxide with the donor indium ». *Applied Physics Letters* 83.6 (2003), p. 1204 (cf. p. 181).
- [327] T. MINAMI, T. YAMAMOTO et T. MIYATA. « Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering ». *Thin Solid Films* 366.1-2 (mai 2000), p. 63–68 (cf. p. 181).
- [328] B. WANG, M. J. CALLAHAN, L. O. BOUTHILLETTE, D. F. BLISS et D. C. LOOK. « Electrical, optical, and analytical characterization of bulk hydrothermal ZnO crystals doped with indium ». *Journal of Crystal Growth* 319.1 (mar. 2011), p. 1–3 (cf. p. 181).
- [329] A. HAFDALLAH, F. YANINEB, M. AIDA et N. ATTAF. « In doped ZnO thin films ». *Journal of Alloys and Compounds* 509.26 (juin 2011), p. 7267–7270 (cf. p. 181).
- [330] D. C. LOOK, K. D. LEEDY, D. H. TOMICH et B. BAYRAKTAROGU. « Mobility analysis of highly conducting thin films: Application to ZnO ». *Applied Physics Letters* 96.6 (2010), p. 062102 (cf. p. 181).
- [331] M. R. WAGNER, G. CALLSEN, J. S. REPARAZ, J.-H. SCHULZE, R. KIRSTE, M. COBET, I. A. OSTAPENKO, S. RODT, C. NENSTIEL, M. KAISER, A. HOFFMANN, A. V. RODINA, M. R. PHILLIPS, S. LAUTENSCHLÄGER, S. EISERMANN et B. K. MEYER. « Bound excitons in ZnO: Structural defect complexes versus shallow impurity centers ». *Physical Review B* 84.3 (juil. 2011), p. 035313 (cf. p. 182).
- [332] M. H. YOON, S. H. LEE, H. L. PARK, H. K. KIM et M. S. JANG. « Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO ». *Journal of Materials Science Letters* 21.21 (2002), p. 1703–1704 (cf. p. 182).

- [333] J. ROTHMAN, J. MEILHAN, G. PERRAIS, J. P. BELLE et O. GRAVRAND. « [Maximum entropy mobility spectrum analysis of HgCdTe heterostructures](#) ». *Journal of Electronic Materials* 35.6 (2006), 1174–1184 (cf. p. 182).
- [334] C. TAVARES CHEVALIER, J. ROTHMAN et G. FEUILLET. « Evidence of Different Conduction Channels in Bulk ZnO using f-MEMSA Analysis of Transport Properties, » *Proceedings of the 2007 Fall MRS Meeting, Boston, 2007 (unpublished)*, p. L04. (2007) (cf. p. 182).
- [335] I. BISOTTO, C. GRANIER, S. BROCHEN, A. RIBEAUD, P. FERRET, G. CHICOT, J. ROTHMAN, J. PERNOT et G. FEUILLET. « [Residual Doping in Homoepitaxial Zinc Oxide Layers Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy](#) ». *Applied Physics Express* 3 (2010), p. 095802 (cf. p. 182, 207).
- [336] H. TAMPO, A. YAMADA, P. FONS, H. SHIBATA, K. MATSUBARA, K. IWATA, S. NIKI, K. NAKAHARA et H. TAKASU. « [Degenerate layers in epitaxial ZnO films grown on sapphire substrates](#) ». *Applied Physics Letters* 84.22 (mai 2004), p. 4412–4414 (cf. p. 182).
- [337] L. LI, C. X. SHAN, S. P. WANG, B. H. LI, J. Y. ZHANG, B. YAO, D. Z. SHEN, X. W. FAN et Y. M. LU. « [Degenerate layer at ZnO/sapphire interface](#) ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.19 (oct. 2009), p. 195403 (cf. p. 182).
- [338] V. NORMAN. « [The diffusion of aluminium and gallium in zinc oxide](#) ». *Aust. J. Chem.* 22.2 (jan. 1969), p. 325–329 (cf. p. 188–190, 201).
- [339] N. T. BINH, B.-P. ZHANG, C.-Y. LIU, K. WAKATSUKI, Y. SEGAWA, N. USAMI, Y. YAMADA, M. KAWASAKI et H. KOINUMA. « [Structural and Optical Properties of ZnO Epitaxial Films Grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \(11-20\) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004), p. 4110–4113 (cf. p. 204).
- [340] K. TANG, S. GU, S. LI, J. YE, S. ZHU, H. CHEN, J. LIU, R. ZHANG, Y. SHI et Y. ZHENG. « [Influence of thermally diffused aluminum atoms from sapphire substrate on the properties of ZnO epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition](#) ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 29.3 (2011), 03A106 (cf. p. 206).
- [341] T. YAMAMOTO et H. KATAYAMA-YOSHIDA. « [Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 38.2B (fév. 1999), p. L166–L169 (cf. p. 210).
- [342] T. YAMAMOTO et H. KATAYAMA-YOSHIDA. « [Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method](#) ». *Journal of Crystal Growth* 214 (juin 2000), p. 552–555 (cf. p. 210).
- [343] K. NAKAHARA, H. TAKASU, P. FONS, A. YAMADA, K. IWATA, K. MATSUBARA, R. HUNGER et S. NIKI. « [Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 79.25 (déc. 2001), p. 4139–4141 (cf. p. 210).
- [344] A. TSUKAZAKI, H. SAITO, K. TAMURA, M. OHTANI, H. KOINUMA, M. SUMIYA, S. FUKE, T. FUKUMURA et M. KAWASAKI. « [Systematic examination of carrier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N](#) ». *Applied Physics Letters* 81.2 (juil. 2002), p. 235–237 (cf. p. 210).



- [345] T. OHSHIMA, T. IKEGAMI, K. EBIHARA, J. ASMUSSEN et R. THAREJA. « [Synthesis of p-type ZnO thin films using co-doping techniques based on KrF excimer laser deposition](#) ». *Thin Solid Films* 435.1–2 (juil. 2003), p. 49–55 (cf. p. 210).
- [346] Y. ALIVOV, D. LOOK, B. ATAEV, M. CHUKICHEV, V. MAMEDOV, V. ZINENKO, Y. AGAFONOV et A. PUSTOVIT. « [Fabrication of ZnO-based metal–insulator–semiconductor diodes by ion implantation](#) ». *Solid-State Electronics* 48.12 (déc. 2004), p. 2343–2346 (cf. p. 210).
- [347] M. SUMIYA, A. TSUKAZAKI, S. FUKU, A. OHTOMO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. « [SIMS analysis of ZnO films co-doped with N and Ga by temperature gradient pulsed laser deposition](#) ». *Applied Surface Science* 223.1–3 (fév. 2004), p. 206–209 (cf. p. 210).
- [348] X. M. DUAN, C. STAMPFL, M. M. M. BILEK et D. R. MCKENZIE. « [Codoping of aluminum and gallium with nitrogen in ZnO: A comparative first-principles investigation](#) ». *Physical Review B* 79.23 (juin 2009) (cf. p. 210).
- [349] S. PARK, T. MINEGISHI, D. OH, H. LEE, T. TAISHI, J. PARK, M. JUNG, J. CHANG, I. IM, J. HA, S. HONG, I. YONENAGA, T. CHIKYOW et T. YAO. « [High-Quality p-Type ZnO Films Grown by Co-Doping of N and Te on Zn-Face ZnO Substrates](#) ». *Applied Physics Express* 3 (2010), p. 031103 (cf. p. 210).
- [350] K. NAKAHARA, S. AKASAKA, H. YUJI, K. TAMURA, T. FUJII, Y. NISHIMOTO, D. TAKAMIZU, A. SASAKI, T. TANABE, H. TAKASU, H. AMAIKE, T. ONUMA, S. F. CHICHIBU, A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO et M. KAWASAKI. « [Nitrogen doped  \$\text{Mg}\_x\text{Zn}\_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}\$  single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates](#) ». *Applied Physics Letters* 97.1 (2010), p. 013501 (cf. p. 210).
- [351] B. Q. CAO, M. LORENZ, M. BRANDT, H. v. WENCKSTERN, J. LENZNER, G. BIEHNE et M. GRUNDMANN. « [p-type conducting ZnO:P microwires prepared by direct carbothermal growth](#) ». *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2.1 (2008), p. 37–39 (cf. p. 210).
- [352] J. LI, S.-H. WEI, S.-S. LI et J.-B. XIA. « [Design of shallow acceptors in ZnO: First-principles band-structure calculations](#) ». *Physical Review B* 74.8 (août 2006), p. 081201 (cf. p. 210).
- [353] H. KATO, T. YAMAMURO, A. OGAWA, C. KYOTANI et M. SANO. « [Impact of Mixture Gas Plasma of  \$\text{N}\_2\$  and  \$\text{O}\_2\$  as the N Source on ZnO-Based Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated by Molecular Beam Epitaxy](#) ». *Applied Physics Express* 4.9 (2011), p. 091105 (cf. p. 210).



# Publication



# Role of deep and shallow donor levels on *n*-type conductivity of hydrothermal ZnO

S. Brochen,<sup>1,a)</sup> C. Granier,<sup>1</sup> G. Feuillet,<sup>1</sup> and J. Pernot<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CEA-LETI, MINATEC Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

(Received 20 December 2011; accepted 11 January 2012; published online 3 February 2012)

The residual *n*-type conductivity of O-polar hydrothermally grown ZnO single crystals and the role of annealing on the transport properties are assessed by temperature dependent Hall measurements on a wide 20–800 K temperature range. A deep level lying 250 meV below the conduction band is responsible for the residual *n*-type conductivity of unannealed samples. After annealing, a shallow donor level with 25 meV ionization energy becomes responsible for the sample conductivity in the room temperature range. Thanks to high temperature Hall measurement, the coexistence of the deep and the shallow level has been demonstrated in the case of annealed sample. © 2012 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3681168]

ZnO is a wide band-gap II-VI semiconductor (3.4 eV) which is considered as an attractive material for future optoelectronic applications such as ultraviolet light emitting diodes or detectors.<sup>1</sup> Nevertheless, it is well known that the development of these applications is hampered by the difficulty to dope the material *p*-type.<sup>2,3</sup> The right species for *p*-type doping is still being searched, but a prerequisite is clearly to understand the origin of the residual *n*-type doping and of the compensation mechanisms at stake.

In the literature, many authors report the existence of some donor impurity levels close to the conduction band of ZnO. More specifically, in hydrothermal (HT) materials, some shallow levels, around 13–60 meV below the conduction band (CB), have been found by photoluminescence (PL) (Refs. 4 and 5) and Hall effect measurements.<sup>6,7</sup> Deeper levels, close to 300 meV, were revealed by deep level transient spectroscopy (DLTS),<sup>8,9</sup> admittance spectroscopy<sup>10</sup> or Hall effect measurements<sup>6,7</sup> also in HT sample. A clear picture of the respective role of each donor on the *n*-type conductivity as well as the role of the compensation is still missing. The aim of this letter is to clarify the role of these donor levels on the conductivity and the conditions leading to their formation.

For this purpose, the Hall carrier density and mobility were measured on a wide temperature range of 20–800 K on HT grown ZnO samples. A preliminary study on the effect of different surface preparations was carried out in order to reduce the influence of surface or sub-surface conductivity channels.<sup>11–15</sup> This wide temperature range made it possible to follow the evolution with temperature of each donor level and their contribution to the *n*-type conductivity. The coexistence of a deep and a shallow level in hydrothermal ZnO single crystals is also demonstrated unambiguously.

To explore the electrical properties of  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  bulk O-polar (000 $\bar{1}$ ) oriented HT ZnO samples, Hall effect measurements were performed on four different samples as described in Table I: two 780  $\mu\text{m}$  thick as-cut samples (#1

and #4) and two 500  $\mu\text{m}$  thick chemo-mechanically polished (CMP) samples (#2 and #3). Sample #1 is an unannealed as-cut sample. In addition to the CMP (sample #2), an oxygen plasma treatment was performed on sample #3. Sample #4 is an as-cut sample annealed at 1200 °C during 5 h under oxygen atmosphere. 500  $\mu\text{m}$  diameter Ti/Au ohmic contacts were deposited, in van der Pauw configuration, by evaporation at the four corners of the samples. To investigate the [20–800 K] temperature range, two different set-ups were used: a low temperature one [20–400 K] and a high temperature one [300–800 K], with a magnetic field, respectively, up to 10 T and up to 0.8 T. Figures 1(a) and 1(b) show the temperature dependence of the free electron density and of their mobility for the four different samples.

As shown in Figure 1(a), samples #1, #2, and #3 clearly reveal an ionization process involving mainly a deep donor level contrary to sample #4. The low temperature conductivity of samples #2 and #4 are controlled by a degenerate conduction (DC) channel. The mobility vs. temperature dependence curves  $\mu(T)$  of the four samples have a bell shape with a common behavior at high temperature where phonon scattering is dominant (Fig. 1(b)). To have more quantitative informations about the transport mechanisms, the experimental data have been compared with calculations. For reasons that will be outlined below, we have considered a two donor model (one shallow and one deep) to describe the free carrier density temperature dependence  $n(T)$ . In these conditions, the charge balance equation (CBE) becomes (in the non degenerate case) (Ref. 16):

TABLE I. Surface treatments and annealing conditions of hydrothermally grown ZnO single crystal samples.

Sample	Surface treatment	Annealing
#1	<i>As-cut</i>	<i>No</i>
#2	<i>CMP</i>	<i>No</i>
#3	<i>CMP + O<sub>2</sub> plasma</i>	<i>No</i>
#4	<i>As-cut</i>	(1200 °C; O <sub>2</sub> ; 5 h)

<sup>a)</sup>Electronic mail: stephane.brochen@cea.fr.

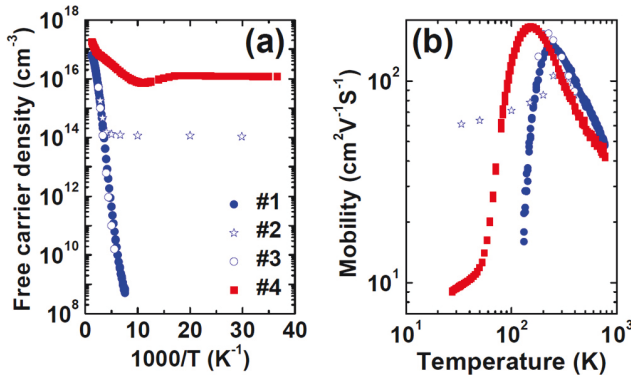


FIG. 1. (Color online) (a) Free carrier Hall density versus inverse temperature and (b) Free carrier mobility versus temperature of hydrothermal ZnO samples from unannealed as-cut sample (#1), unannealed sample after polishing (#2), unannealed polished sample after an oxygen plasma treatment (#3), and annealed as-cut samples (#4).

$$n + N_A = \frac{N_d}{1 + \frac{n}{\phi_d}} + \frac{N_s}{1 + \frac{n}{\phi_s}}, \quad (1)$$

where  $\phi_d = (g_0/g_1)N'_C T^3 \exp(-E_d/k_B T)$  and  $\phi_s = (g_0/g_1)N'_C T^3 \exp(-E_s/k_B T)$  with  $N'_C = 2(2\pi m_n^* k_B)^{3/2}/h^3$  the effective conduction band density.  $N_A$  is the concentration of acceptors responsible for the compensation.  $N_s$  and  $N_d$  are the concentration of the shallow and the deep donor level with respective ionization energy  $E_s$  and  $E_d$ .  $g_0/g_1$  is the degeneracy factor, with the unoccupied-state degeneracy  $g_0 = 1$  and the occupied-state degeneracy  $g_1 = 2$  in the case of an s-like donor state.<sup>16</sup>  $h$  and  $k_B$  are the Planck's and the Boltzmann's constants and  $m_n^* = 0.29m_0$  the effective electron mass.<sup>15</sup> The fit of  $n$  versus  $T$  is obtained, here, by the positive solution of the above cubic equation (Eq. (1)).

The mobility temperature dependence has been calculated using a model, described elsewhere,<sup>17</sup> based on relaxation time approximation and considering the main scattering mechanisms for ZnO: polar-optical phonon (pop), piezoelectric (pe), acoustic phonon (ac), ionized impurity (ii), and neutral impurity (ni). We used the following values for ZnO: static dielectric constant<sup>18</sup>  $\epsilon_r = 7.8\epsilon_0$ , high frequency dielec-

tric constant<sup>18</sup>  $\epsilon_\infty = 3.7\epsilon_0$ , acoustic deformation potential energy<sup>18</sup>  $E_1 = 3.8$  eV, crystal density<sup>19</sup>  $\rho = 5.605$  g cm<sup>-3</sup>, effective polar-optical phonon energy<sup>18</sup>  $E_{po} = 65$  meV, and piezoelectric coefficient<sup>15</sup>  $P_\perp = 0.25$ . The velocity of longitudinal acoustic phonons  $v_{||} = 6048$  m s<sup>-1</sup> is deduced from the longitudinal elastic constant<sup>18</sup>  $C_l = 205$  GPa with  $\rho \times v_{||}^2 = C_l$ . In order to obtain accurate values of the compensation, doping levels and ionization energies (the five fitting parameters  $N_d$ ,  $E_d$ ,  $N_s$ ,  $E_s$ , and  $N_A$ ), a parallel description of  $n(T)$  and  $\mu(T)$  has been carried out systematically.

Figure 2 shows the carrier concentration and the mobility temperature dependence of sample #1. The high temperature mobility is clearly governed by lattice scattering (lat = pop + ac + pe) and more precisely by piezoelectric scattering (not shown). In the room temperature range, a compensation  $N_A = 4.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> is needed to reach a good agreement between experimental data and calculation. Indeed, the most sensitive parameter for the mobility is the compensation  $N_A$  because impurity scattering (imp = ii + ni) is dominant in this range of temperature, especially ionized impurities with a density of scattering centers  $N_{ii} = 2N_A + n(T) \simeq 2N_A$ , for  $n$ -type materials. At lower temperatures ( $T < 200$  K), the collapse of the mobility cannot be simply described by our model and may be related to a low mobility DC channel (Fig. 2(b)). Moreover, the compensation value, as determined from  $\mu(T)$ , does not match with the use of a single donor model which ionization is observed in Figure 2(a). In order to obtain a good agreement between experimental data and calculation in the whole temperature range, a shallow donor level with  $N_s = 3.8 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> and  $E_s < 100$  meV must be introduced in addition to the deep level which controlled the  $n$ -type conductivity. From the fit, using the CBE, an ionization energy  $E_d = 243$  meV and a level concentration  $N_d = 1.4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> are obtained for this deep donor level (Table II).

After polishing the as-cut substrate (sample #2), the Hall carrier density measurement reveals a DC channel which conceals the bulk channel at low temperature (Fig. 1(a)). However, this polishing induced DC channel could be removed after a smooth oxygen plasma treatment during 10 min (sample #3). This last observation indicates that this DC channel seems to be located at the extreme surface of the sample.

In order to investigate the effect of thermal annealing without being limited by the DC channel induced by polishing, Hall effect measurements were performed on an as-cut sample after annealing (Fig. 3). Successive preliminary annealing and temperature dependent Hall effect measurement were performed each 100 °C between 900 °C and 1200 °C. For annealing temperature of 1000 °C and above, a shallow donor level can be clearly observed on the temperature dependent carrier density. Moreover, its concentration

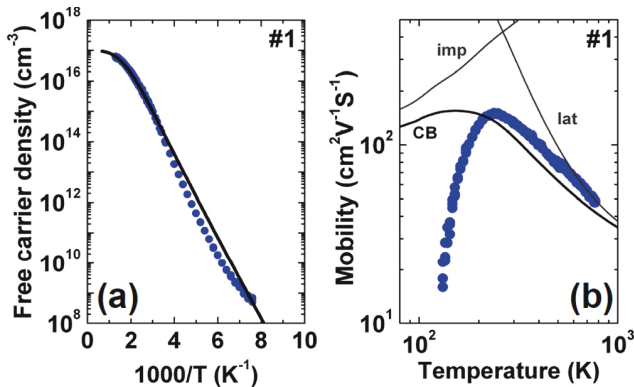


FIG. 2. (Color online) Hall effect measurement from unannealed as-cut sample (#1): (a) free carrier Hall density measurement versus inverse temperature (blue circles) and theoretical fit (solid line) and (b) free carrier mobility measurement versus temperature (blue circles) and calculation (solid lines) of mobility of electrons in the conduction band with two scattering contributions, namely impurity scattering (imp = ii + ni) and lattice scattering (lat = pop + ac + pe).

TABLE II. Electrical properties of hydrothermally grown ZnO single crystal substrates with the five fitting parameters (concentration of deep level  $N_d$ , ionization energy of deep level  $E_d$ , concentration of shallow level  $N_s$ , ionization energy of shallow level  $E_s$ , and the net compensation  $N_A$ ).

Sample	$E_d$ (meV)	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_s$ (meV)	$N_s$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )
#1	243	$1.4 \times 10^{17}$	<100	$3.8 \times 10^{17}$	$4.2 \times 10^{17}$
#4	244	$1.9 \times 10^{17}$	25	$4.6 \times 10^{17}$	$3.8 \times 10^{17}$

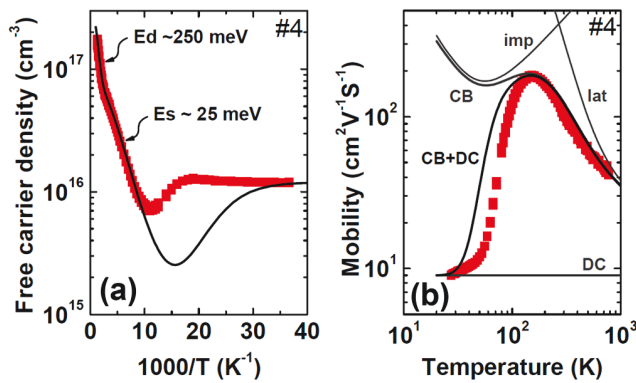


FIG. 3. (Color online) Hall Effect measurement from annealed as-cut sample (#4): (a) Free carrier Hall density measurement versus inverse temperature (red squares) and theoretical fit (solid line) and (b) free carrier mobility measurement versus temperature (red squares) and calculation (solid lines) of mixed mobility (CB + DC) between the conduction band and the degenerate conduction channel and with two scattering contributions, namely impurity scattering (imp = ii + ni) and lattice scattering (lat = pop + ac + pe).

increases with annealing temperature until it saturates for 1200 °C and 5 h annealing (sample #4). This shallow donor level induces a significant decrease in the sample resistivity, especially in the room temperature range.

A degenerate conduction channel can be seen as well at low temperature in the case of annealed sample #4 (Fig. 3). This degenerate layer, induced by annealing, has a sheet carrier density around  $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , much larger than the one induced by polishing, around  $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (sample #2). The collapse of the mobility at low temperature shown in Figure 3(b), is not only due to impurity scattering (imp) as indicated by the temperature dependence. We have considered a two-band model to take into account the mixed mobility between the conduction band and the DC channel.<sup>14</sup> To describe this DC channel, we have used a free carrier mobility  $\mu_{DC} = 9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a free carrier sheet density  $n_{DC} = 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (normalized to the sample thickness) consistent with low temperature data. In the intermediate temperature range, a compensation  $N_A = 3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  must be introduced to obtain a calculated mobility in good agreement with experimental data (Fig. 3(b)). At high temperature, the mobility is also governed by lattice scattering (lat) and especially by piezoelectric scattering.

The ionization of a shallow level is clearly visible in the intermediate temperature range between 100 and 500 K as shown in Figure 3(a). Considering the compensation value, as deduced previously from  $\mu(T)$ , the slope of  $n(1000/T)$  yields an ionization energy  $E_s = 25 \text{ meV}$  and a shallow level concentration  $N_s = 4.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . At higher temperatures ( $T > 500 \text{ K}$ ), the slope of the  $n(1000/T)$  curve increases, indicating that the deep donor, already observed in the unannealed sample, is still present and is responsible for the sample conductivity in the high temperature range (Fig. 3(a)). For this level, an ionization energy  $E_d = 244 \text{ meV}$  and a concentration  $N_d = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  are obtained from the fit using the charge balance equation as listed in Table II.

In this work, two coexisting donor levels have been clearly identified in HT ZnO samples: a deep and a shallow level with respective ionization energies of 250 and a 25 meV. The origin of the 250-meV level is still unknown, but accord-

ing to many authors could be attributed to an intrinsic defect.<sup>20,21</sup> Nevertheless, its concentration does not decrease with annealing under oxygen, so this deep level is certainly not related to defects involving oxygen vacancies  $V_O$ . The 25-meV shallow donor level, could be either an extrinsic or an intrinsic defect. However, its ionization energy is lower than for the simple substitutional impurity calculated from the effective-mass theory giving the donor Rydberg energy  $E_{\text{Rydberg}} = 13.6 m_n^* / e_r^2 = 50 \text{ meV}$ . Moreover, some authors have shown that zinc interstitial  $\text{Zn}_i$  is probably the dominant residual native shallow donor, responsible for  $n$ -type conductivity of annealed samples, with an ionization energy  $E_d = 30 \pm 5 \text{ meV}$ .<sup>22</sup> It should be also noted that the concentration of this shallow donor level increased after annealing under oxygen, and is therefore related to some thermal activation.

The possible acceptors responsible for the relatively high compensation as deduced from the mobility calculation, i.e., ( $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), could be related to intrinsic defects. Among those, zinc vacancy  $V_{\text{Zn}}$  is considered as the dominant acceptor in  $n$ -type ZnO, but is hardly compatible with the presence of zinc interstitial as the shallow donor.<sup>23</sup> On the other hand, extrinsic defects could also be involved, such as lithium impurities, present in significant concentrations in the studied hydrothermally grown samples ( $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  as measured by secondary ion mass spectroscopy), and which could have an acceptor behavior when on zinc sites  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ .

To summarize, we have seen that an oxygen plasma treatment, or the use of an as-cut sample, reduced the influence of the degenerate conduction channel localized at the extreme surface of the sample. However, the collapse of the mobility at low temperature indicated that a DC channel persists in all cases and especially after annealing. Whatever the surface preparation, the  $n$ -type conductivity of unannealed samples is dominated by a deep level about 250 meV below the conduction band. In the case of annealed sample, a shallow donor level with about 25 meV ionization energy becomes responsible for the conductivity at room temperature. We have also demonstrated the coexistence of a deep and a shallow donor level in HT ZnO single crystals thanks to a parallel description of  $n(T)$  and  $\mu(T)$  on a wide temperature range [20-800 K].

This work was supported by the French National Research Agency (ANR) through the ANR MATETPRO DeFiZnO project (No. MAPR09\_442955) and through Carnot funding.

<sup>1</sup>C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, and H. Kalt, *Phys. Status Solidi B* **247**, 1424 (2010).

<sup>2</sup>C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, *Phys. Rev. B* **66**, 073202 (2002).

<sup>3</sup>A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).

<sup>4</sup>B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworak *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **241**, 231 (2004).

<sup>5</sup>M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 035313 (2011).

<sup>6</sup>D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).

<sup>7</sup>R. Schifano, E. V. Monakhov, L. Vines, B. G. Svensson, W. Mtangi, and F. D. Aurret, *J. Appl. Phys.* **106**, 043706 (2009).

<sup>8</sup>L. Scheffler, V. I. Kolkovsky, E. V. Lavrov, and J. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 334208 (2011).

<sup>9</sup>H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Grundmann, M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022913 (2007).

- <sup>10</sup>U. Grossner, S. Gabrielsen, T. M. Borseth, J. Grillenberger, A. Y. Kuznetsov, and B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2259 (2004).
- <sup>11</sup>I. V. Markevich, V. I. Kushnirenko, L. V. Borkovska, and B. M. Bulakh, *Solid State Commun.* **136**, 475 (2005).
- <sup>12</sup>O. Schmidt, P. Kiesel, D. Ehrentraut, T. Fukuda, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. A* **88**, 71 (2007).
- <sup>13</sup>D. C. Look, B. Claflin, and H. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122108 (2008).
- <sup>14</sup>D. C. Look, *J. Appl. Phys.* **104**, 063718 (2008).
- <sup>15</sup>X. Yang and N. C. Giles, *J. Appl. Phys.* **105**, 063709 (2009).
- <sup>16</sup>D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (Wiley, New York, 1989).
- <sup>17</sup>J. Pernot, W. Zawadzki, S. Contreras, J. L. Robert, E. Neyret, and L. Di Cioccio, *J. Appl. Phys.* **90**, 1869 (2001).
- <sup>18</sup>X. Yang, C. Xu, and N. C. Giles, *J. Appl. Phys.* **104**, 073727 (2008).
- <sup>19</sup>C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications* (Elsevier, New York, 2006).
- <sup>20</sup>J. C. Simpson and J. F. Cordaro, *J. Appl. Phys.* **63**, 1781 (1988).
- <sup>21</sup>A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, H. J. J. van Dam, and P. Sherwood, *Faraday Discuss.* **134**, 267 (2007).
- <sup>22</sup>D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2552 (1999).
- <sup>23</sup>F. Tuomisto, V. Ranki, and K. Saarinen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205502 (2003).

